FÁTIMA APARECIDA RESENDE LUIZ

DESEMPENHO DE REATORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA LAVAGEM E DESCASCAMENTO/DESPOLPA DOS FRUTOS DO CAFEEIRO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA MINAS GERAIS – BRASIL 2007

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e Classificação da Biblioteca Central da UFV

Т	
	Luiz, Fátima Aparecida Resende, 1981-
L953d	Desempenho de reatores anaeróbios de leito fixo
2007	no tratamento de águas residuárias da lavagem e des-
	cascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro / Fátima
	Aparecida Resende Luiz. – Viçosa, MG, 2007.
	xiii, 132f. : il. (algumas col.) ; 29cm.
	Inclui anexo.
	Orientador: Antonio Teixeira de Matos.
	Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
	Viçosa.
	Referências bibliográficas: f. 120-130.
	1. Reatores biológicos - Avaliação. 2. Águas residuais -
	Purificação - Tratamento biológico.
	3. Café - Despolpamento. I. Universidade Federal de
	Viçosa. II.Título.
	CDD 22.ed. 628.35

FÁTIMA APARECIDA RESENDE LUIZ

DESEMPENHO DE REATORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA LAVAGEM E DESCASCAMENTO/DESPOLPA DOS FRUTOS DO CAFEEIRO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 27 de fevereiro de 2007.

Prof. Marcos Rogério Tótola

Prof. Marcos von Sperling

Prof^a. Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz

Prof. Márcio Mota Ramos

Prof. Antonio Teixeira de Matos (Orientador)

À Deus, nosso maior mestre, a ele toda honra e toda glória.

Aos meus pais, que com seus exemplos de amor e coragem sempre me incentivaram a caminhar...

"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza dos seus sonhos".

Eleanor Roosevelt

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua presença constante em minha vida, me dando saúde, força, coragem e disposição para vencer mais essa etapa.

Aos meus queridos pais, José Tadeu Luiz e Maura Lara de Resende Luiz, pelo amor incondicional, pela dedicação, pelos ensinamentos e pelo apoio em todos os momentos da minha vida. Amo vocês!

Aos meus irmãos, Matheus e Maria Eduarda, pelo amor e carinho, pelos sorrisos, pelas brincadeiras e por tudo de bom que passamos juntos. Vocês foram essenciais na realização desse sonho!

Ao Ronaldo, pelo amor, companheirismo, compreensão e pela disponibilidade. Você foi fundamental em todos os momentos dessa trajetória. Obrigada por tudo e por estar sempre ao meu lado, somando momentos felizes e compartilhando momentos difíceis. Você é muito especial...

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização do curso de pós-graduação.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, Professor Antonio Teixeira de Matos, pela confiança, orientação, incentivo e exemplo profissional.

Ao professor Alisson Carraro Borges pela paciência, disponibilidade e pelas valiosas contribuições para o sucesso deste trabalho.

Aos meus co-orientadores, professores Paulo Roberto Cecon, Mauro Aparecido Martinez e Cláudio Milton Montenegro Campos, e membros da banca, professores Marcos von Sperling, Marcos Rogério Tótola, Maria Eliana e Márcio Mota, pelas sugestões apresentadas para o enriquecimento deste trabalho.

À amiga Débora, que muito ajudou e contribuiu no desenvolvimento deste trabalho, pessoa que eu admiro muito. Você é 10!

Aos amigos, Júnior, Lidiane e Priscila pelas ajudas na montagem do experimento e na realização das análises laboratoriais.

Aos funcionários Chicão e Eduardo pela disponibilidade e ajuda na montagem experimental e ao Simão pelo auxílio no laboratório

Aos funcionários do DEA: Gallinari, Edna, Renato, Marcos, Juvercino e D. Maria, e ao Gil pela disponibilidade e prestatividade, além da agradável convivência.

Aos funcionários e aos responsáveis pela Área de Pré-processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas do DEA/UFV, pela ajuda e disponibilização da área para implantação do experimento.

À Dr. Iolanda Cristina Duarte, pela realização das análises microscópicas e identificação dos microrganismos.

À empresa Aços Especiais de Itabira S/A (ACESITA) pela gentileza em ceder a escória de alto-forno, a empresa Colchões Vale do Aço pela espuma de poliuretano e a COPASA pelo lodo de esgoto.

A todos os meus amigos, pelo apoio e momentos de alegria! Especialmente, a Denise, Deise, Keles, Cristiani, Renata e José de Alencar.

Às minhas companheiras de república, Paula, Mila e Cássia pelo carinho, amizade e pela agradável convivência.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a concretização deste sonho, seja pela ajuda constante ou por uma palavra de amizade.

Muito Obrigada!

BIOGRAFIA

FÁTIMA APARECIDA RESENDE LUIZ, filha de José Tadeu Luiz e Maura Lara de Resende Luiz, nasceu em 22 de outubro de 1981, em Lavras, MG.

Em março de 2000, iniciou o curso de graduação em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Lavras (UFLA), concluindo-o em janeiro de 2005.

Em fevereiro de 2005, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Viçosa (UFV), concentrando seus estudos na Área de Recursos Hídricos e Ambientais, submetendo-se a defesa em fevereiro de 2007.

SUMÁRIO

LIS	STA E	DE ABR	EVIATURAS E SÍMBOLOS	viii		
RE	SUM	0		X		
AB	STRA	АСТ		xii		
1.	INTRODUÇÃO					
2.	OBJETIVOS					
3.	REV	ISÃO E	BIBLIOGRÁFICA	4		
	3.1.	Caract	erização das águas residuárias do processamento dos frutos do			
			4			
	3.2	Funda	mentos da digestão anaeróbia	6		
		3.2.1.	Aspectos gerais	6		
		3.2.2.	Fatores que influenciam a digestão anaeróbia	9		
	3.3.	Processos anaeróbios de alta taxa				
		3.3.1.	Reator anaeróbio de leito fixo	14		
		3.3.2.	Vantagens e aplicações dos reatores anaeróbios no			
			tratamento de águas residuárias	22		
		3.3.3	Critérios básicos de projeto	26		
4.	MATERIAL E MÉTODOS					
	4.1. Material			30		
		4.1.1.	Local de instalação e operação do sistema	30		
		4.1.2.	Configuração das unidades experimentais	30		
		4.1.3.	Materiais suporte para imobilização da biomassa	33		
		4.1.4.	Água residuária	36		
		4.1.5.	Inóculo	37		
	4.2.	Fundamentação teórica				
		4.2.1.	Eficiência de remoção de matéria orgânica	37		
		4.2.2.	Ajuste do modelo cinético aos dados	38		
	4.3.	Métod	os	39		
		4.3.1.	Análises físicas, químicas e biológicas	39		
		4.3.2	Análises microbiológicas	41		
		4.3.3	Análise estatística	42		

	4.4.	Procedimento experimental			
		4.4.1.	Imobilização da biomassa	42	
		4.4.2.	Operação e monitoramento dos reatores	43	
		4.4.3	Análise dos sólidos presentes nos materiais suportes	46	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO				
	5.1.	5.1. Caracterização da água residuária			
	5.2.	Avaliação do desempenho dos reatores anaeróbios de leito fixo			
		5.2.1.	Reator operado com escória de alto-forno como material		
			suporte	49	
		5.2.2.	Reator operado com espuma de poliuretano como material		
			suporte	60	
		5.2.3.	Reator operado com brita como material suporte	70	
		5.2.4.	Comparação entre os reatores anaeróbios de leito fixo		
			utilizados no tratamento da ARC	79	
	5.3.	Avalia	ção cinética e microbiológica dos reatores	88	
		5.3.1.	Perfis de concentração ao longo da altura dos reatores	88	
		5.3.2.	Obtenção dos parâmetros cinéticos	99	
		5.3.3.	Exames Microscópicos	102	
6.	CON	ICLUSĈ	ĎES	118	
7.	REF	ERÊNC	IAS BIBLIOGRÁFICAS	120	
AN	JEXO			131	

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AB Alcalinidade bicarbonato
- AI Alcalinidade intermediária
- AP Alcalinidade parcial
- AT Alcalinidade total
- AVT Ácidos voláteis totais
- ARC Água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro
- ASR Grãos de café arábica sem recirculação da água
- ACR Grãos de café arábica com recirculação da água

A_u – Área da seção transversal útil do reator

- BTX Benzeno-tolueno-xileno
- C DQO afluente
- C_R DQO residual
- CAT DQO total afluente
- C_{ET} DQO total efluente
- C_{AF} DQO filtrada afluente
- C_{EF} DQO filtrada efluente
- CHV Carga hidráulica volumétrica
- COB Carga orgânica biológica
- COV Carga orgânica volumétrica
- CONAB Companhia Nacional de Abastecimento
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CE Condutividade elétrica
- COPASA Companhia de Saneamento de Minas Gerais
- CV Coeficiente de variação
- DBO Demanda bioquímica de oxigênio
- DQO Demanda química de oxigênio
- DEA Departamento de Engenharia Agrícola
- EESC Escola de Engenharia de São Carlos

- ϵ_F Eficiência de remoção de DQO filtrada
- ϵ_T Eficiência de remoção de DQO total
- EPR Etileno-propileno
- H Altura do reator
- k^{ap} Coeficiente cinético aparente de primeira ordem
- K Potássio
- M Massa de microrganismos presentes no reator
- Na Sódio
- N_T Nitrogênio total
- pH Potencial hidrogeniônico
- PVC Policloreto de vinila
- P_T Fósforo total
- PN Poder de neutralização
- PRNT Poder relativo de neutralização total
- Q Vazão média
- GL Graus de liberdade
- QM Quadrado médio de tratamentos
- RAFA Reator anaeróbio de fluxo ascendente
- RAHLF Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
- r Velocidade de consumo de DQO
- ST Sólidos totais
- SVT Sólidos voláteis totais
- SFT Sólidos fixos totais
- SST Sólidos suspensos totais
- SSV Sólidos suspensos voláteis
- SAEG Sistema para análises estatísticas
- TRC Tempo de retenção celular
- TRH Tempo de residência hidráulica
- UFV Universidade Federal de Viçosa
- USP Universidade de São Paulo
- UASB Upflow anaerobic sludge blanket
- V Volume útil do reator
- v Velocidade de escoamento do líquido

RESUMO

LUIZ, Fátima Aparecida Resende, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007. Desempenho de reatores anaeróbios de leito fixo no tratamento de águas residuárias da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro. Orientador: Antonio Teixeira de Matos. Co-orientadores: Mauro Aparecido Martinez, Paulo Roberto Cecon e Cláudio Milton Montenegro Campos.

No presente trabalho, objetivou-se efetuar a avaliação operacional de três reatores anaeróbios de leito fixo e com fluxo ascendente, contendo biomassa imobilizada, no tratamento da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro (ARC). Como o desempenho desses reatores está relacionado com o meio suporte, o qual proporciona a aderência e crescimento do biofilme, foram estudados três materiais: escória de alto-forno, espuma de poliuretano e brita n.2, com porosidade de 53, 95 e 48%, respectivamente. Os reatores, confeccionados em PVC e volume total de 139,5 L, foram operados sob temperatura ambiente, que variou de 6,4 a 32,9°C, com valor médio de 17,2°C. A operação dessas unidades consistiu no aumento da carga orgânica, quantificada em termos de DQO (1.000, 2.500 e 5.000 mg L⁻¹), afluente aos reatores, mantendo-se o tempo de residência hidráulica (TRH) constante, em torno de 1,3 dias. O monitoramento dos reatores foi feito com a coleta de amostras afluente e efluente dos reatores, quantificando-se as variáveis DQO, DBO, compostos fenólicos, ST, SVT, SST, SSV, nitrogênio total, fósforo, sódio, potássio, pH, alcalinidade, ácidos voláteis e condutividade elétrica. No final de cada condição avaliada, foram coletadas amostras de ARC, ao longo da altura dos reatores, para estudo cinético, bem como, amostras do biofilme formado, para observações microscópicas. Para um valor de DQO afluente em torno de 5.000 mg L⁻ ¹, o reator preenchido com espuma apresentou eficiência média de remoção de DQO total e filtrada de 80 e 83%, respectivamente, atribuídas a sua maior porosidade, a qual proporcionou maior retenção e fixação da biomassa que, quantificada na forma de SVT, foi de 1.301 mg g⁻¹ de espuma. Por outro lado, o reator preenchido com escória gerou efluentes com menores concentrações de compostos fenólicos, que foram estatisticamente diferentes (P < 0,05) das obtidas nos outros reatores. O aumento na DQO afluente aos reatores também possibilitou o desenvolvimento e crescimento do biofilme microbiano aderido que apresentou grande variedade de espécies, tendo sido registradas morfologias semelhantes a bacilos, bacilos curvos, cocos, filamentos, *Methanosaeta* sp. e *Methanosarcina* sp., este último com menor freqüência. Pela análise dos resultados, pode-se concluir que os reatores apresentaram desempenhos satisfatórios, tornando-os alternativa viável para ser aplicada no tratamento da ARC, com destaque para espuma de poliuretano como material suporte.

ABSTRACT

LUIZ, Fátima Aparecida Resende, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2007. Performance of the anaerobic fixed-bed reactors in the treatment of wastewater from the washing and pulping/husking the cherries of the coffee shrub. Adviser: Antonio Teixeira de Matos. Co-adviser: Mauro Aparecido Martinez, Paulo Roberto Cecon and Cláudio Milton Montenegro Campos.

Three anaerobic fixed-bed reactors with upflow and containing immobilized biomass were operationally evaluated for the treatment of wastewater from the coffee cherries processing (WCP). Because the performance of those reactors are related to the supportive medium providing adherence and growth to the biofilm, the following materials were studied: blast furnace scum, polyurethane foam and crushed stone #2 with porosity 53, 95 and 48%, respectively. The reactors were made with PVC and total volume for 139.5L. They were operated under environmental temperature varying from 6.4 to 32.9°C, with average value 17.2°C. Their operations consisted of increasing the organic load, that was quantified in terms of COD (1000, 2500 and 5000 mg L^{-1}) flowing to reactors, by keeping a stable hydraulic residence time (HRT) around 1.3 days. The reactors were monitored, by collecting both the affluent and effluent samples of the reactors, and quantifying the variables: COD, BOD, phenolic compounds, TS, TVS, TSS, VSS, total nitrogen, phosphorus, sodium, potassium, pH, alkalinity, volatile acids and electric conductivity. At the end of the evaluated conditions, the WCP samples were collected along the height of the reactors for kinetic study, as well as those of the formed biofilm for microscopic observations. For an affluent COD value around 5000 mg L^{-1} , the reactor infilled with foam showed an average removal efficiency of 80 and 83% for the total and filtered COD respectively. This fact is due to its higher porosity, that provided higher retention and fixation of the biomass, that when quantified under the TVS form was 1,301 mg g^{-1} foam. By the other hand, the reactor infilled with scum generated effluents with lower concentrations of phenolic compounds that were statistically different (P < 0.05) from those obtained in the other reactors. The increase in the COD flowing to the reactors also made possible the development and growth of the adhered microbial biofilm that showed wide variety of species, as been registered some morphologies similar to bacilli, curved bacilli, coccus, filaments, Methanosaeta

sp. and *Methanosarcina* sp., this last one with lower frequency. Based on the results, it is concluded that the reactors showed satisfactory performance, which make them a viable alternative to be used in the treatment of WCP, as emphasizing the polyurethane foam as supportive material.

1. INTRODUÇÃO

A cafeicultura é uma das atividades mais importantes para o nosso país, tanto pela sua participação no contexto sócio-econômico quanto pela geração de emprego nas diferentes etapas do processo produtivo. De acordo com a CONAB (2006), a produção nacional de grãos de café beneficiado para a safra 2006/2007 será de 41.573 mil sacas, sendo que o Estado de Minas Gerais contribuirá com 50,9% desse montante.

O café é um produto agrícola cujo processamento pós-colheita requer atenção especial, visto que essa operação tem influência direta na qualidade e, por conseqüência, no valor econômico dos grãos. Devido a isso, os frutos do cafeeiro podem ser processados de duas formas: via seca ou úmida. Na primeira forma de processamento, após a passagem pelo lavador, os frutos são encaminhados para terreiros ou pré-secadores e secadores, onde são secos integralmente. No preparo via úmida, os frutos do tipo cereja são lavados e descascados/despolpados e, em alguns casos, desmucilados, sendo este processo indicado para as regiões de inverno úmido, nas quais podem ocorrer fermentações indesejáveis na polpa do fruto maduro, comprometendo assim a qualidade da bebida do café. O processamento por via úmida, direcionado principalmente a espécie *coffea arábica*, é responsável por cerca de 1/3 da produção mundial de grãos de café (CHALFOUN & CARVALHO, 1997).

Ainda que o Brasil seja conhecido como produtor de grãos de café obtidos por via seca, forma de produção que corresponde a, aproximadamente, 90% da produção nacional (LEITE & SILVA, 2000), o método via úmida tem se tornado cada vez mais atrativo, pois além de proporcionar a produção de grãos de alta qualidade, com boas cotações no mercado, reduz os custos de secagem dos grãos. Entretanto, esse processo consome grandes volumes de água que são devolvidos para as fontes de água superficial com a mucilagem e a polpa, componentes do fruto de grande poder poluente para o meio aquático. Nas regiões produtoras, o despejo desses efluentes tem se tornado grande problema ambiental, havendo demanda por sistemas simplificados de tratamento de resíduos, com baixo custo de implantação e operação (MATOS & LO MONACO, 2003).

Com o aprimoramento, nos últimos anos, da tecnologia anaeróbia de tratamento de resíduos orgânicos, novas configurações de reatores têm sido

1

propostas, com destaque para os sistemas de alta taxa, que se caracterizam pela existência de condições favoráveis à imobilização de biomassa ativa responsável pela degradação biológica da matéria orgânica e de resíduos tóxicos no interior do reator. O reator anaeróbio de alta taxa mais usado no tratamento de efluentes é o reator anaeróbio de leito fixo, também denominado filtro anaeróbio. Esses sistemas são extremamente compactos, apresentam baixo custo de implantação e operação e simplicidade operacional, devido à ausência de equipamentos mecânicos (ANDRADE NETO et al., 1999).

Embora sejam encontrados na literatura diversos estudos com sistemas anaeróbios, ainda são escassos dados com relação à aplicabilidade desse reator no tratamento de águas residuárias da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro. Desta forma, no presente estudo, procurou-se avaliar o tratamento de águas residuárias provenientes do processamento dos frutos do cafeeiro (ARC) em reatores anaeróbios de leito fixo, com utilização de escória de alto-forno, espuma de poliuretano e brita de granito-gnaisse como materiais suporte. O melhor entendimento dos processos desencadeados em sistemas anaeróbios de tratamento de águas residuárias, quando operados com materiais suporte alternativos, poderá constituir importante alternativa de tratamento das águas residuárias geradas no processamento de frutos do cafeeiro, tendo em vista que se trata de tecnologia ao alcance dos produtores.

2. OBJETIVOS

Com a realização deste trabalho objetivou-se avaliar as condições operacionais de reatores anaeróbios de leito fixo, preenchidos com escória de altoforno, espuma de poliuretano e brita de granito-gnaisse, no tratamento da ARC. Foram estabelecidos, ainda, os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação da eficiência dos reatores, com base na remoção de matéria orgânica;
- ii. Avaliação da eficiência e estabilidade dos reatores com o aumento da carga orgânica aplicada;
- iii. Estimativa das constantes cinéticas de remoção de matéria orgânica;
- iv. Qualificação do biofilme formado na superfície dos materiais suportes, por meio de observações microscópicas;
- v. Verificação da eficiência dos reatores anaeróbios de leito fixo, por influência do tipo de material suporte utilizado no tratamento da ARC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Caracterização das águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro (ARC)

As operações de lavagem e descascamento/despolpa de frutos do cafeeiro, indispensáveis para se agregar valor ao produto e reduzir os custos de secagem dos grãos, gera grandes volumes de águas residuárias, ricas em material orgânico em suspensão e constituintes orgânicos e inorgânicos em solução, de grande poder poluente, além de grande quantidade de resíduos sólidos (MATOS et al., 1999).

No processamento via úmida tradicional, são gerados, aproximadamente, 3 toneladas de subprodutos e são requeridas 4 m³ de água para produzir 1 tonelada de grãos processados (DELGADO & BAROIS, 1999). Já segundo MATOS et al. (2001), o consumo de água no descascamento/despolpa de frutos do cafeeiro varia com o equipamento e com a operação do sistema. Geralmente se gasta de 3 a 5 litros de água para cada litro de fruto processado. Contudo, para o correto tratamento da ARC, com custos razoáveis, a quantidade de água limpa consumida no processo deve ser minimizada. Com isso, muitos produtores têm recirculado a água da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro, o que faz reduzir o consumo para aproximadamente 1 litro de água para cada litro de fruto processado. No processo com recirculação da água ocorre, entretanto, expressivo aumento na concentração de material suspenso e em solução, podendo comprometer a qualidade final do produto (LO MONACO et al., 2003).

A principal fonte de poluentes para as águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro é a matéria orgânica desprendida do fruto por ocasião do seu descascamento/despolpamento, quando o mesocarpo é removido e a camada de mucilagem que envolve o pergaminho é em parte desintegrada (MBURU et al., 1994).

Os sólidos solúveis da polpa se difundem rapidamente na água, o que os tornam agentes contaminantes que merecem especial atenção. Segundo Zuluaga (1981), citado por ZAMBRANO-FRANCO & ISAZA HINESTROZA (1998), esse material é composto principalmente por carboidratos e açúcares (frutose, glicose e

galactose), além de proteínas, polifenóis (ácidos clorogênico e caféico, taninos e cafeína), assim como pequenas quantidades de corantes naturais, do tipo das antocianinas. Field (1987), também citado por ZAMBRANO-FRANCO & ISAZA-HINESTROZA (1998), citaram que 8% da DQO da água residuária do descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro não se degradam anaerobiamente, por se encontrar na forma de compostos fenólicos, o que limita seu tratamento utilizando-se a digestão anaeróbia.

Estudos realizados na distribuição dos macrocomponentes do fruto tipo "cereja", desde o início do processamento pós-colheita até a sua infusão permitem constatar que somente 6% do peso do fruto fresco são aproveitados na preparação da bebida. Os 94% restantes, constituídos por água e subprodutos do processo, e na maioria dos casos, quando não recuperados transformam-se em fonte de poluição para o meio ambiente (VASCO, 1999).

Segundo MATOS & LO MONACO (2003), as principais características físicas, químicas e bioquímicas das águas residuárias da lavagem e descascamento/despolpa de frutos do cafeeiro tipo "cereja", quando submetidas à recirculação no sistema de processamento, podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Resultados das análises químicas e bioquímicas das amostras de água residuária da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro arábica

Тіро	Função	pH	DQO	DBO ₅	N _T	P _T	K	Na
			mg L ⁻¹					
ASR	Desc./Desp	3,5-5,2	3.430-8.000	1.840-5.000	120-250	4,5-10,0	315-460	2,0-5,5
ACR	Desc./Desp	-	18.600-29.500	10.500-14.340	400	16,0	1.140	16,5

Fonte: MATOS & LO MONACO (2003)

Sendo: ASR - Arábica sem recirculação e ACR - Arábica com recirculação; N_T - Nitrogênio total, P_T - Fósforo total, K - Potássio, DQO - Demanda química de oxigênio, DBO - Demanda bioquímica de oxigênio e Na - Sódio.

3.2. Fundamentos da digestão anaeróbia

3.2.1. Aspectos gerais

Os processos fermentativos, nos quais as bactérias produzem, em ausência de oxigênio, metano e gás carbônico como produtos finais, a partir de matéria orgânica complexa, são denominados processos anaeróbios. Segundo FORESTI (1994), após a crise energética do início dos anos 70, os processos anaeróbios emergiram como principal alternativa para a substituição dos sistemas aeróbios usados para reduzir o teor de matéria orgânica de águas residuárias. A produção de gás, aliada aos baixos custos de investimento e manutenção em alguns sistemas de tratamento anaeróbio, tornam o processo ainda mais atraente para o controle de poluição ambiental.

A obtenção de melhores desempenhos dos sistemas anaeróbios foi possível com a melhor compreensão do processo de digestão anaeróbia do material orgânico, principalmente da bioquímica e da microbiologia da digestão anaeróbia, que possibilitou o desenvolvimento de sistemas modernos, muito mais eficientes que os sistemas clássicos (LETTINGA, 1994).

Para HENZE & HARREMÖES (1983), a bioquímica e a microbiologia do processo de degradação anaeróbia são muito mais complexas do que as do processo aeróbio, dada a maior variedade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade anaeróbia. Todavia, a degradação anaeróbia da matéria orgânica a metano e dióxido de carbono envolve uma cadeia seqüencial de percursos metabólicos e requer a ação combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias.

De acordo com FORESTI et al. (1999), na digestão anaeróbia de material orgânico complexo, como proteínas, carboidratos e lipídios (sendo a maior parte da composição das águas residuárias formadas por esses grupos), podem-se distinguir quatro etapas diferentes no processo global de conversão: hidrólise, acidogênese, acetogênese e a metanogênese.

O primeiro passo da degradação anaeróbia consiste na hidrólise dos polímeros em monômeros, por meio da ação de enzimas extracelulares, visto que as bactérias têm baixa capacidade para assimilar material orgânico na forma particulada.

6

Na acidogênese, os compostos dissolvidos gerados na hidrólise são assimilados nas células das bactérias fermentativas e convertidos em compostos orgânicos simples, como ácidos graxos voláteis de cadeia curta, álcoois e compostos minerais. Os principais produtos gerados são os ácidos propiônico, butírico, acético, lático, valérico, dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfídrico (H₂S), hidrogênio (H₂), além de novas células bacterianas.

Estudos microbiológicos da população fermentativa (ou acidogênica) em reatores anaeróbios mostraram que a maioria das bactérias fermentativas são anaeróbias obrigatórias, sendo algumas outras anaeróbias facultativas (Mah & Sussman, 1968, citados por ALVES, 1998). Essas últimas apresentam grande importância no processo de digestão anaeróbia, pois consomem o oxigênio eventualmente dissolvido no meio, mantendo baixo potencial redox no meio.

Na acetogênese ocorre a conversão dos produtos formados na acidogênese em substratos apropriados para as arqueas metanogênicas, tais como acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Cerca de 70% da DQO originalmente presente se converte em ácido acético (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Por fim, na metanogênese, as arqueas metanogênicas transformam os subprodutos da acetogênese em metano e gás carbônico. Esses microrganismos apresentam baixa taxa de crescimento e são mais suscetíveis a alterações ambientais, tais como, variações bruscas de temperatura, oscilações do pH, aumento na concentração de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio. A maior parte desses microrganismos produz metano a partir de CO₂ e H₂ e são classificados como hidrogenotróficos. O grupo de microrganismos que forma metano a partir do acetato é denominado acetotrófico ou acetoclástico e são pertencentes a dois gêneros principais: *Methanosarcina* (utiliza tanto acetato quanto gás carbônico e hidrogênio) e *Methanosaeta* (utiliza só o acetato). Com isso têm-se as seguintes reações catabólicas:

Metanogênese acetoclástica:

$$CH_3COOH \to CH_4 + CO_2 \tag{3.1}$$

Metanogênese hidrogenotrófica:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{3.2}$$

A conversão de compostos orgânicos em produtos intermediários para produção de metano é imprescindível para o bom desempenho dos reatores anaeróbios. Pois, caso não aconteça essa conversão, ocorrerá o acúmulo dos produtos da fase de hidrólise e fermentação no reator, com inibição das arqueas metanogênicas (FORESTI et al., 1999).

Na Figura 3.1 estão ilustradas as etapas do processo da digestão anaeróbia.



Figura 3.1. Representação esquemática do processo metabólico da digestão anaeróbia (os números referem-se às porcentagens expressas como DQO)

Fonte: Adaptado de CAMPOS (1990)

3.2.2. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

A contínua ampliação de microrganismos suspensos, em crescimento ativo no meio líquido, é um pré-requisito para a aderência microbiana no meio suporte. Como o crescimento da biomassa suspensa é dependente de fatores ambientais, a manutenção de condições ambientais ótimas no reator tem efeito importante no crescimento e desenvolvimento do biofilme aderido (ANNACHHATRE, 1996).

Temperatura

A degradação anaeróbia, dentro da faixa de temperatura mesofilica (25° a 45°C), tem sido amplamente empregada nos sistemas em escala real, visto que a digestão anaeróbia termofilica (> 45°C) é de alto custo (exceto quando a temperatura do efluente é naturalmente elevada). A digestão anaeróbia psicrofilica (< 20°C) tem sido pouco utilizada, pois se acredita que essa não seja viável em decorrência da baixa atividade microbiana sob condições de baixa temperatura. No entanto, o tratamento anaeróbio sob condições de baixas temperaturas, mesmo para efluentes mais complexos, não deve ser subestimado pelas taxas lentas de hidrólise, visto que existe certa adaptação das bactérias, que pode ocorrer depois de algum tempo, às condições psicrofilicas do meio (LETTINGA et al., 2001).

Visto que a maioria dos efluentes industriais é descartada em temperatura ambiente, o tratamento anaeróbio em temperaturas mesofilicas apresenta como vantagem o não requerimento de energia, o que poderia reduzir a relação custo/eficiência. O uso de novos reatores ou reatores modificados tem, em parte, facilitado o sucesso da digestão anaeróbia mesmo em temperatura psicrofilica, em escala de laboratório, para o tratamento de uma ampla variedade de águas residuárias (LETTINGA, 1999; COLLINS et al., 2003; MCHUGH et al., 2004).

Embora sejam desejadas temperaturas mais elevadas para que se obtenha maior desenvolvimento da flora microbiana, o mais importante é a manutenção de uma temperatura uniforme dentro dos reatores, pois variações bruscas de temperatura podem provocar o desequilíbrio entre as populações microbianas envolvidas, com conseqüente falha do processo (CHERNICHARO, 1997).

pH, alcalinidade e ácidos voláteis

Estes três fatores estão intimamente relacionados, sendo de fundamental importância para a manutenção do crescimento ótimo dos microrganismos e dos processos de conversão nos sistemas anaeróbios.

As arqueas metanogênicas, principais responsáveis pela degradação do material orgânico contido nos despejos, são mais sensíveis aos fatores ambientais e apresentam crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,8 e 7,4. Já as bactérias produtoras de ácidos voláteis têm crescimento ótimo na faixa de pH entre 5 e 6. Portanto, como a velocidade com que se processa a metanogênese é o fator limitante para que ocorra a estabilização do material orgânico, o pH nos reatores anaeróbios deve ser mantido próximo ao neutro, para impedir a predominância de bactérias produtoras de ácidos (HENZE & HARREMÖES, 1983), o que poderia prejudicar todo o processo bioquímico de transformação do material orgânico.

A interação da alcalinidade com ácidos voláteis é estabelecida pela capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia e em tamponar o pH num eventual acúmulo de ácidos voláteis. Segundo CHERNICHARO (1997), o principal fator de tamponamento num reator é a relação gás carbônico/alcalinidade. Compostos como CO₂ e ácidos graxos voláteis de cadeia curta, tendem a abaixar o valor do pH, enquanto cátions geradores de alcalinidade, como os íons amônio, provenientes da degradação de proteínas e o sódio, originado da degradação de sabão, tendem a aumentar a alcalinidade e o pH da água residuária (FORESTI et al., 1999).

A disponibilidade de adequada alcalinidade bicarbonato no meio é fundamental para que haja tamponamento do pH, caso ocorra rápida formação de ácidos voláteis dentro do reator. Quando a composição do despejo não proporciona a formação de alcalinidade, torna-se necessária a sua complementação, por meio da adição de compostos químicos, tais como a cal virgem (CaO), cal hidratada (Ca(OH)₂), bicarbonato de amônio (NH₄HCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou bicarbonato de sódio (NaHCO₃).

10

Nutrientes

O crescimento e a diversificação das populações microbianas em sistemas de tratamento relacionam-se diretamente com a concentração de nutrientes, os quais fornecem material para síntese protoplasmática e suprem a energia necessária para o crescimento celular (PEREIRA NETO, 1992).

O bom desempenho dos processos biológicos requer a disponibilidade de nutrientes essenciais para o desenvolvimento microbiano, em proporções adequadas. Carbono, nitrogênio e fósforo são importantes ingredientes para o crescimento da biomassa. Em sistemas anaeróbios, a relação DQO:N:P de 300:5:1 é recomendada durante a fase de partida do reator, embora menores razões, tais como a de 600:5:1 possa ser mantida durante a operação do reator no estado de equilíbrio (ANNACHHATRE, 1996). SPEECE (1996) considerou a relação de 500:5:1 suficiente para atender às necessidades de macro nutrientes pelos microrganismos anaeróbios.

Os requisitos nutricionais dos microrganismos envolvidos em processos anaeróbios são proporcionalmente menores, quando comparados aos requeridos em processos aeróbios, pois a síntese celular envolvida nos primeiros é muito menor (FORESTI, 1987).

Toxicidade

As arqueas metanogênicas são particularmente sensíveis a uma grande variedade de constituintes tóxicos presentes nos despejos agroindustriais. Contudo, LETTINGA (1994) menciona que a situação é menos drástica do que era considerada no passado, visto que muitos dos compostos tradicionalmente considerados como inibidores podem ser degradados por processos biológicos, desde que os microrganismos presentes estejam plenamente adaptados à sua concentração e ao seu efeito tóxico.

Os compostos tóxicos podem ter diferentes efeitos sobre os microrganismos, podendo ter ação bactericida, quando as bactérias não se adaptam a determinadas concentrações do componente e morrem, ou bacteriostático, quando há retardo no desenvolvimento das mesmas, o que pode ser alterado quando elas se adaptam às condições do meio. Estudos em laboratório mostraram que o efeito da grande maioria dos componentes tóxicos das águas residuárias sobre as bactérias metanogênicas é bacteriostático, nas concentrações em que normalmente ocorrem, sendo, desta forma, reversível. Por outro lado, se o componente tóxico for realmente bactericida, o período de recuperação do reator pode ser demorado (SPEECE, 1996).

Cátions alcalinos e alcalinos terrosos são conhecidos por exercer inibição no processo de digestão anaeróbia. Também tem sido demonstrado que a inibição por íons específicos deste tipo pode ser antagonizada por outros íons dos grupos alcalino e alcalino terrosos. Assim, por exemplo, o cálcio pode reduzir o efeito inibitório dos íons potássio (FERNANDEZ & FORSTER, 1993).

Nas águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro, os compostos fenólicos têm sido motivo de maior preocupação, visto que esses compostos são tóxicos e causam graves problemas ao meio ambiente e à saúde humana, além de dificultar o processo biológico de tratamento de águas residuárias. Esses compostos também estão presentes em diversos tipos de águas residuárias, como as das indústrias farmacêuticas, têxteis e vinícolas, do processamento da madeira para fabricação de papel, das refinarias de petróleo, de curtumes, do processamento do óleo de oliva e as do beneficiamento da castanha de caju (RODRIGUES, 2006).

De acordo com a Resolução 357/2005 do CONAMA (2005), a concentração de fenóis totais, estabelecida como padrão de lançamento para qualquer tipo de efluente, é de 0,5 mg L⁻¹, tendo o fenol (C₆H₅OH) como substância de referência e a metodologia da 4-aminoantipirina. Na Portaria nº. 518 (2004) do Ministério da Saúde, são estipuladas, em águas de abastecimento, concentrações máximas apenas para compostos derivados do fenol, tais como pentaclorofenol (9 µg L⁻¹) e 2, 4, 6 triclorofenol (0,2 mg L⁻¹).

Dada a sua natureza tóxica, compostos fenólicos são resistentes à biodegradação no ambiente. Entretanto, alguns compostos tóxicos e recalcitrantes podem ser completamente mineralizados ou ter sua toxicidade diminuída em sistemas de tratamento biológicos, quando estes são adequadamente projetados e corretamente operados, evitando-se a formação de poluentes secundários (BAE et al., 1995).

Segundo BOLAÑOS et al. (2001), o fenol pode ser degradado tanto por via aeróbia quanto anaeróbia. Entretanto, é tóxico aos microrganismos, principalmente

aos não aclimatados, mesmo em concentrações relativamente baixas, como as de 10 mg L⁻¹. A degradação de fenol a metano e gás carbônico, em um ambiente anaeróbio, ocorre por meio de um esforço entre os microrganismos metabolizadores de fenol, utilizadores de hidrogênio e metanogênicos acetotróficos (SANCINETTI et al., 2003). De acordo com HENZE & HARREMÖES (1983), dentre os reatores anaeróbios, os de leito fixo são geralmente mais resistentes aos efeitos tóxicos dos fenóis, por apresentarem sua camada de material suporte fixa, o que lhes confere menor suscetibilidade à perda de biomassa.

3.3. Processos anaeróbios de alta taxa

A utilização dos processos anaeróbios para tratar efluentes líquidos era tida como um problema, pois a separação da biomassa e do líquido não era eficiente, o que requeria elevados tempos de residência hidráulica no reator, em virtude da reduzida taxa de crescimento da biomassa anaeróbia, além de requerem um controle delicado do processo.

O desenvolvimento, ocorrido nas últimas décadas, de novos tipos de reatores anaeróbios, vem provocando mudanças profundas na concepção dos sistemas de tratamento de águas residuárias. A maior aceitação de sistemas de tratamento anaeróbio se deve a dois fatores principais: as vantagens consideradas inerentes ao processo da digestão anaeróbia, quando comparada à aeróbia, e a melhoria no desempenho desses sistemas, com o aumento tanto na velocidade como na eficiência de remoção de material orgânico da água residuária.

Com o incremento nas pesquisas, foram desenvolvidos sistemas de alto desempenho, que se caracterizam pela maior capacidade de retenção de grandes quantidades de biomassa de alta atividade reativa, associados aos pequenos tempos de residência hidráulica no interior do reator. Desta forma, consegue-se manter altos tempos de retenção celular, mesmo com aplicação de elevadas cargas hidráulicas, levando à diminuição do volume dessas unidades e mantendo-se alto grau de estabilização do lodo formado no interior do reator.

Os principais tipos de sistemas de alta taxa são: os reatores anaeróbios de leito expandido; de leito fluidificado; de dois estágios; de fluxo ascendente com

manta de lodo (UASB ou RAFA); de leito fixo, também conhecidos como filtros anaeróbios, além dos biodiscos anaeróbios.

O reator anaeróbio de leito fixo foi um dos precursores dos reatores de alta taxa e de fluxo ascendente, embora hoje já existam também aqueles de fluxo descendente. A aplicação da tecnologia teve divulgação com as experiências realizadas na década de 60 pelos americanos Young e McCarty (CAMPOS, 2000).

Segundo YOUNG (1991), numerosos sistemas de filtros anaeróbios de fluxo ascendente foram instalados, durante os anos 80, na Europa (Wilke & Colleran, 1989; Bonastre & Paris, 1989), no Japão (Bryant, 1987) e Brasil (Campos, 1989). Entretanto, no Brasil, essa tecnologia tornou-se mais difundida a partir de 1982, quando a ABNT publicou a NBR 7229/82, incorporando diretrizes básicas para projeto e construção desses reatores, o que incentivou o seu uso como unidades de pós-tratamento dos efluentes de tanques sépticos (JORDÃO et al., 2005).

3.3.1. Reator anaeróbio de leito fixo

Características básicas

O reator anaeróbio de leito fixo consta de um tanque contendo material de enchimento, geralmente pedras britadas ou outros materiais inertes, formando um leito fixo. A estabilização da matéria orgânica nesses reatores consiste basicamente num processo de contato, no qual a água residuária passa por uma massa de sólidos biologicamente ativos contidos no interior do reator, havendo então a conversão da matéria orgânica em produtos finais, especialmente metano e gás carbônico (YOUNG, 1991).

A mistura e o contato biomassa-esgoto ocorre durante o escoamento da água residuária nos interstícios do meio suporte, sendo importante a forma e a disposição do material suporte para que ocorra uniforme distribuição do afluente, evitando-se a formação de caminhos preferenciais (KATO et al., 1999).

Configuração do reator

Os reatores anaeróbios de leito fixo podem ter várias formas, configurações e dimensões, na tentativa de se obter melhor distribuição do fluxo no meio e bom desempenho funcional do sistema. Podem ter fluxo ascendente, descendente ou horizontal, sendo que os de fluxo descendente são mais adequados para águas residuárias que contenham altas concentrações de sólidos suspensos, dada a menor probabilidade de entupimento que aqueles de fluxo ascendente (SÁNCHEZ et al., 1997).

De acordo com YOUNG & YANG (1989), a configuração desses reatores em escala plena pode ser cilíndrica ou retangular, com os tanques variando em diâmetro (ou largura) entre 6 m e 26 m e altura entre 3 m e 13 m. Os volumes dos reatores podem variar entre 100 m³ e 10.000 m³. Os meios suportes têm sido projetados para ocuparem desde a profundidade total do reator até cerca de 50% a 70% da altura das unidades.

A relação material/altura parece ser um fator crítico, pois reatores que têm menos de 50% de seu volume ocupado com meio suporte geralmente têm apresentado grandes perdas de sólidos, com reduzida eficiência de remoção desses poluentes (Oleszkiewicz et al., 1986; Steinbrecher, 1988 citados por YOUNG, 1991). Diante disso, YOUNG (1991) recomendou que o material suporte deva ser colocado nos dois terços superiores da altura do reator e a altura da camada de material suporte não deve ser menor que 2 m, a menos que seja usada em escala piloto.

Contrariamente ao que foi proposto por YOUNG (1991), a NBR 13969/97 limita a altura do leito filtrante, incluindo a altura do fundo falso, em 1,20 m. Da mesma forma, ANDRADE NETO et al. (1999) recomendaram, para a maioria das condições operacionais do filtro anaeróbio, que a altura do meio suporte não deva ser menor que 0,60 m e nem maior que 1,5 m, sendo o limite superior mais adequado para reatores com menor risco de obstrução do leito. Um valor mais usual deve situar-se em torno de 1,0 m.

A concepção dos reatores anaeróbios de leito fixo pode respeitar critérios um tanto diferentes quando se emprega material suporte plástico altamente poroso ou rochas britadas. No primeiro caso, podem ser construídos reatores com maiores alturas e, portanto, áreas de instalação relativamente menores que no segundo caso (CAMPOS, 2000). Com relação à otimização de projeto, custo de construção e flexibilidade operacional, esses reatores não devem ser excessivamente altos, sendo preferível a construção de duas unidades com alturas menores, operadas em paralelo, ao invés de uma única unidade.

Material suporte

A camada de material suporte tem por finalidade reter os sólidos biológicos no interior do reator, seja aderidos à superfície do material na forma de biofilme, ou presos nos espaços intersticiais dessa camada na forma de agregados, como flocos ou grânulos. Essa camada age também como um mecanismo separador de gases e sólidos, o que ajuda a promover o fluxo uniforme ao longo do reator e melhorar o contato entre os constituintes dos resíduos e a biomassa contida no reator (YOUNG, 1991).

Segundo SÁNCHEZ et al. (1994), o uso de materiais suportes contribui para o aumento do tempo de retenção celular (TRC), o que favorece o crescimento da população metanogênica e o aumento na capacidade do reator em resistir às alterações (choques) de carga, presença de compostos inibitórios e às mudanças nas características do substrato.

A escolha do tipo de material suporte é de fundamental importância para o sucesso desses reatores, visto que esses materiais determinam a capacidade de retenção das células e, muitas vezes, definem o equilíbrio e a diversidade da biota. De acordo com BREITENBUCHER et al. (1990), os materiais suporte devem apresentar certas características, tais como:

- i. Resistência física para suportar seu próprio peso e o da biomassa formada;
- Elevada porosidade, de modo a garantir maior área disponível para o crescimento dos microrganismos responsáveis pelo processo de transformação bioquímica do material orgânico;
- iii. Maior área superficial específica que permita maior aderência de biomassa;
- iv. Não deve apresentarem formato achatado ou que propicie encaixe ou superposição do material, o que iria reduzir o espaço macroporoso formado nos interstícios;

16

- v. Ser leves, de forma a se evitar a necessidade de construção de estruturas pesadas e caras para seu acondicionamento;
- vi. Ser biológicos e quimicamente inertes, para não haver reação entre o leito e os sólidos biológicos;
- vii. Possibilitar a colonização acelerada dos microrganismos, a fim de reduzir o tempo de partida do reator;
- viii. Apresentar preço reduzido para baixar os custos de instalação.

Algumas pesquisas citadas por YOUNG (1991) indicaram que a superfície específica do material parece ter pequeno efeito no desempenho do tratamento de águas residuárias, pois com o aumento da superfície específica não houve correspondente aumento na eficiência de remoção de poluentes da água residuária. Estudos realizados por YOUNG & DAHAB (1983) dão indicativos de que o tamanho de poros e a geometria do material são fatores mais importantes que a sua superfície específica.

A colmatação da camada de material suporte tem sido motivo de preocupação de muitos projetistas e usuários de reatores anaeróbios de leito fixo, especialmente no caso de britas e materiais flutuantes. Com isso, métodos de limpeza para eliminar, periodicamente, o excesso de sólidos aderidos ao material têm sido incluídos em projetos recentes (YOUNG, 1991).

Dentre os meios suportes que têm sido avaliados e usados em diferentes reatores para o tratamento anaeróbio de esgoto doméstico e águas residuárias agroindustriais, podem ser citados: gomos de bambu (COUTO & FIGUEIREDO, 1993; NOUR et al., 2000), cascas de coco (TORRES et al., 2003), escória de altoforno de siderúrgicas (PINTO & CHERNICHARO, 1996), vários tipos e granulometrias de pedras (ANDRADE NETO et al., 1999b), cerâmica porosa (ZELLNER et al., 1987; KAWASC et al., 1989; GOURARI & ACHKARI-BEGDOURI, 1997; ORTEGA et al., 2001), espuma de poliuretano (HUYSMAN et al., 1983; FYNN & WHITMORE, 1984; GIJZEN et al., 1988; ZAIAT et al., 1996; RIBEIRO et al., 2005), fibras de nylon (CHAIPRASERT et al., 2003), pedaços de carvão, PVC (RUIZ et al., 1997; PASSIG, 1997; SHOW & TAY, 1999) e esferas de vidros (SHOW & TAY, 1999).

No Brasil, utiliza-se com freqüência a brita n. 4. Entretanto, seu uso reduz o volume útil dos reatores em cerca de 50%, além de obrigar a construção de pesadas estruturas para sua contenção (PESSOA & VILLELA, 1992).

Materiais plásticos têm sido recentemente empregados como suporte desses reatores, pois, dados à sua geometria regular, alta porosidade e baixo peso, facilitam o transporte e arranjo nos reatores. O elevado custo tem limitado, porém, a sua aplicação.

Hudson et al. (1978), citados por CHIANG & DAGUE (1992), verificaram o efeito do material suporte no desempenho dos filtros anaeróbios com fluxo ascendente, em escala laboratorial. As unidades de tratamento eram idênticas, sendo que uma foi preenchida com brita e a outra com conchas de ostras, com porosidade de 53% e 82%, respectivamente. Os resultados mostraram que o material suporte de porosidade elevada (conchas de ostras) foi mais eficiente na remoção de DQO (81%) do que o suporte constituído de brita (33%).

COUTO & FIGUEIREDO (1993) compararam em filtros anaeróbios ascendentes idênticos, a brita n. 4, anéis plásticos e gomos de bambu. Esses filtros foram operados com carga orgânica volumétrica de 1 kg m⁻³ d⁻¹ de DQO e tempo de residência hidráulica de 8 horas. As eficiências na remoção de DQO obtidas para os três materiais suportes foram bastante semelhantes, variando de 60% a 80%. No entanto, segundo esses autores, o bambu pode ser uma alternativa bastante promissora, devido ao seu baixo custo, durabilidade, grande volume de vazios e baixo peso, além de proporcionar boa eficiência na remoção de poluentes da água residuária.

SHOW & TAY (1999) verificaram o efeito da porosidade do meio suporte e da textura superficial no desempenho dos reatores. Os suportes utilizados foram anéis idênticos de vidro poroso, PVC perfurado e PVC liso, com porosidade de 75%, 90% e 75%, respectivamente. Num carregamento orgânico de 16 kg m⁻³ d⁻¹, o reator com anéis de vidro poroso e o com PVC perfurado apresentaram remoção similar de DQO, sendo de 78% e 77%, comparadas com a reduzida eficiência de remoção de 57% no reator com PVC liso. Os resultados indicaram que tanto a textura superficial do meio quanto a porosidade tem um impacto significativo no desempenho dos filtros anaeróbios.

BRANDÃO et al. (2000) avaliaram o uso de filtros constituídos por diferentes resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, casca de café, fino de carvão vegetal, sabugo de milho e serragem de madeira), no tratamento de águas residuárias de suinocultura. Os materiais filtrantes foram acondicionados em tubos de PVC de diâmetro de 100 mm, constituindo colunas de 500 mm de altura, sendo que o sistema de filtragem foi mantido sob escoamento permanente e com fluxo em meio saturado. Uma redução importante na concentração de Cu foi constatada para todos os materiais utilizados nos filtros, atingindo eficiência de remoção de 44% quando o material filtrante foi a serragem de madeira. Eficiências de remoção superiores a 90% foram obtidas para sólidos sedimentáveis, enquanto a remoção de sólidos totais ficou abaixo de 33%.

LO MONACO et al. (2002) estudaram o uso de filtros orgânicos constituídos por serragem de madeira e bagaço de cana-de-açúcar, na faixa granulométrica de 2,83 a 4 mm, no tratamento primário de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro. Remoções de sólidos totais de até 65% foram alcançadas quando se utilizou a serragem de madeira como material filtrante. Em ambos os filtros, a remoção foi de 100% para os sólidos sedimentáveis, 75% a 85% para nitrogênio total e 50% para o fósforo total. Os mesmos autores reportaram eficiências de remoção de DBO acima de 60% para filtros com serragem de madeira.

TORRES et al. (2003) avaliaram a operação de um reator anaeróbio de leito fixo, com três meios suportes (casca de coco, anéis de bambu e um leito misto composto por resíduos cerâmicos de ladrilhos e telhas e por casca de coco), no tratamento de águas residuárias do processo de extração de amido de mandioca. Os resultados mostraram que o meio suporte constituído por casca de coco proporcionou ao reator melhores condições operacionais, o qual apresentou eficiência média na remoção de DQO e SST de 70% e 90%, respectivamente.

Imobilização da biomassa

A imobilização celular em superfícies sólidas é considerada como um fenômeno da natureza, apresentando importantes implicações em termos de erosão do solo, corrosão de metais e poluição das águas. A existência de microrganismos aderidos a folhas e raízes de vegetais, bem como a placa bacteriana dental em humanos, são alguns exemplos da formação de biofilmes em ambientes naturais (VIJAYALAKSHIMI et al., 1990).

De acordo com RIBEIRO et al. (2005), biofilmes são ambientes dinâmicos nos quais os microrganismos são organizados para fazer o melhor uso possível dos nutrientes e das fontes de carbono e energia disponíveis. No biofilme, as moléculas das substâncias poliméricas extracelulares proporcionam uma estrutura na qual as células microbianas estão inseridas, sendo um processo essencial para o desenvolvimento da arquitetura matricial. Os polímeros extracelulares apresentam funções importantes, como a aderência inicial dos microrganismos à superfície, formação e manutenção da microcolônia. Em condições ambientais desfavoráveis, atuam na proteção do biofilme contra ação predatória de protozoários, além de servirem como reserva de substrato para o próprio biofilme (COSTERTON et al., 1995).

Segundo VON SPERLING (1996), a imobilização dos microorganismos é decorrente da aderência a um suporte sólido ou suspenso, com a vantagem de que uma elevada concentração de biomassa pode ser retida por longos períodos. Essa aderência é influenciada por interações célula-célula, pela presença de moléculas de polímeros na superfície e pela composição do meio. Apesar de praticamente todos os microrganismos terem o potencial de se aderirem a um meio suporte, apenas recentemente os processos de adsorção celular têm sido aplicados em vários processos biotecnológicos e no tratamento de esgotos.

De acordo com JENKINSON & LAPPIN-SCOTT (2001), o desenvolvimento do biofilme pode ser descrito como um ciclo de vida, no qual vários fatores ambientais, biológicos e físicos interferem nos estágios de evolução. A adesão inicial do biofilme à superfície é um evento aleatório influenciado pela energia livre de superfície e pela proximidade de células microbianas. As células aderidas promovem a divisão celular, colonizam a superfície e, assim, fornecem mais células para adesão

20

e acumulação. Este biofilme é dinâmico: células entram e saem continuamente da comunidade, promovendo diversificação ou dispersão. Forças de cisalhamento, promovidas pelas velocidades aplicadas aos sistemas, interferem na remodelagem da estrutura do biofilme.

BREITENBUCHER et al. (1990) utilizaram um material de vidro sintetizado na imobilização de microrganismos com lento crescimento, em reator anaeróbio fluidizado. O material proporcionou área superficial de 90.000 m² m⁻³ e outras propriedades consideradas excelentes pelos autores, tais como porosidade e distribuição do tamanho dos poros. Desta forma, os autores obtiveram altas eficiências na remoção de DQO, rápida partida e equilíbrio do processo no interior do reator.

PICANÇO et al. (2001) usaram quatro suportes inertes diferentes: espuma de poliuretano, PVC, tijolo refratário e uma cerâmica porosa para analisar a influência da porosidade dos materiais na adesão de biomassa anaeróbia. Os autores concluíram que a porosidade dos materiais apresentou grande importância na retenção de biomassa, sendo que a espuma e a cerâmica porosa retiveram maior quantidade de biomassa que o PVC e o tijolo refratário.

ORTEGA et al. (2001) relacionaram a composição microbiológica do biofilme com o tipo de material suporte, usando espumas cerâmicas produzidas via *gelcasting* em um biorreator anaeróbio. No estudo, materiais como argila expandida e borracha de etileno-propileno (EPR) foram submetidos a ciclos similares e comparados com os materiais cerâmicos. Os resultados mostraram que a quantidade de sólidos voláteis imobilizados foi maior nos materiais suporte mais porosos e com maior tamanho de poros, enquanto os materiais suporte cerâmicos (cerâmica de alumina e de caulim) apresentaram as maiores capacidades de retenção celular.

YANG et al. (2004) empregaram, em reatores anaeróbios de leito fluidizado, meios suportes orgânicos e inorgânicos, a fim de verificar a biomassa imobilizada e suas características metanogênicas. Os suportes orgânicos utilizados foram esponja vegetal e espuma de poliuretano e os inorgânicos foram feltro de carbono e *rockwool* (combinação de pedra e areia fundida), todos com aproximadamente 90% de porosidade. Os resultados mostraram que a esponja vegetal e a espuma de poliuretano foram os materiais mais apropriados para serem utilizados na

21
imobilização de microrganismos, com destaque para esponja vegetal, que proporcionou maior produção de metano.

3.3.2. Vantagens e aplicações dos reatores anaeróbios no tratamento de águas residuárias

A utilização de reatores anaeróbios é bastante atrativa para o tratamento de resíduos agroindustriais em países em desenvolvimento. Isso se deve principalmente à constatação de que parte considerável da matéria orgânica presente nas águas residuárias pode ser removida nessa unidade, sem consumo de energia, com menor produção de lodo, possibilidade de utilização do biogás produzido, além da sua capacidade para promover o tratamento de resíduos produzidos sazonalmente.

Os reatores anaeróbios de leito fixo podem ser utilizados como única e direta forma de tratamento de esgotos, contudo são mais apropriados para o tratamento de águas residuárias com materiais predominantemente dissolvidos, que propiciam menores riscos de entupimento dos interstícios do meio suporte. Em algumas indústrias, como as de laticínios e refrigerantes, têm sido utilizados como principal unidade de tratamento dos efluentes, mas para esgoto sanitário têm sido mais aplicado como pós-tratamento de efluentes de tanques sépticos (ANDRADE NETO et al., 1999a).

Conforme CHIANG & DAGUE (1992), a utilização dessas unidades no tratamento de efluentes industriais pode ser bastante vantajosa, uma vez que são capazes de operar de forma intermitente e apresentam resistência relativamente elevada a variações bruscas das características do efluente, como carga orgânica, carga hidráulica, pH e concentração de componentes tóxicos.

Os estudos relacionados ao tratamento de despejos industriais por meio de processos anaeróbios são diversos. Geralmente, a maioria desses despejos pode ser tratada anaerobiamente, com razoável eficiência. Abaixo, encontram-se listadas as indústrias cujos despejos líquidos são passíveis de tratamento em reatores anaeróbios de leito fixo (CARVALHO, 1994).

- Usinas de açúcar e álcool
- Águas da lavagem de garrafas
- Matadouros e frigoríficos
- Laticínios
- Cítricos
- Curtumes
- Indústria alimentícia

- Chorume
- Indústria têxtil
- Cervejarias
- Indústria petroquímica
- Coqueria
- Indústria química
- Indústria farmacêutica

Embora apresentem muitas vantagens, os reatores anaeróbios de leito fixo também apresentam limitações, principalmente com relação ao volume, que é relativamente alto comparado a outros processos de alta taxa, em decorrência do elevado volume ocupado pelo material suporte. Outra limitação é o entupimento do reator pelo aumento na espessura do biofilme e, ou, alta concentração de sólidos suspensos na água residuária (RAJESHWARI et al., 2000). Além disso, necessitam de uma etapa de pós-tratamento dos efluentes para atender aos requisitos estabelecidos pela legislação ambiental para lançamento em corpos hídricos receptores.

Diversos experimentos têm sido conduzidos usando reatores anaeróbios no tratamento de esgoto doméstico, águas residuárias agrícolas e industriais, incluindo o tratamento de compostos tóxicos e recalcitrantes. Dentre esses trabalhos, pode-se citar o de RIBEIRO et al. (2003) que verificaram o potencial de tratamento de um efluente contendo BTX (benzeno-tolueno-xileno), simulando um aqüífero contaminado com gasolina, utilizando o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). O reator contendo espuma de poliuretano como meio suporte foi alimentado com afluente apresentando concentrações médias de DQO de 4.033 mg L⁻¹, nitrato de 400 mg L⁻¹ e BTX de 10 mg L⁻¹ (4 mg L⁻¹ de benzeno, 4 mg L⁻¹ de tolueno, 2 mg L⁻¹ de m-xileno). O RAHLF apresentou eficiência na remoção de DQO de 94% e de 92% para o benzeno; 95% para o tolueno e 95% para o m-xileno.

Nas Tabelas 3.2 e 3.3 estão listados exemplos de aplicação de diferentes configurações de reatores anaeróbios no tratamento de alguns tipos de efluentes.

SUBSTRATO	T (°C)	DQO AFLUENTE (mg L ⁻¹)	MATERIAL SUPORTE	CARGA ORGÂNICA (kg m ⁻³ d ⁻¹)	TRH	E (%)	REFERÊNCIA
Proteínas e hidratos de carbono	25	1.500-3.000	seixos de quartzo	0,42-3,4 *	4,5- 72 h *	37-93	YOUNG & MCCARTY (1967)
Ácidos voláteis	25	1.500-6.000	seixos de quartzo	0,42-3,4 *	4,5- 72 h *	68-99	YOUNG & MCCARTY (1967)
Indústria farmacêutica	37	1.800-7.000	seixos de quartzo ε=47%	0,22-3,52 **	12-48 h **	94-97 (solúvel)	JENNETT & DENIS (1975)
Lixiviado de aterro	25	32.000- 54.000	meio plástico 206 m^2m^{-3} $\epsilon=94\%$	0,43-4,3 *	7,5- 74 d *	94-97	DEWALLE & CHIAN (1976)
Efluente lácteo sintético	23	3.840	material plástico	1,28 *	3 d *	90	RITTMAN et al. (1982)
Efluente lácteo	23	3.940	material plástico	1,2 *	3,2 d	90	RITTMAN et al. (1982)
Fermentação de melaço	18- 29	10.000- 50.000	material cerâmico 45m ² m ⁻³ ε=76%	2-12 **	2-5 d	57-79	CARRONDO et al. (1982)
Efluente suinícola	30	16.400- 33.600	Argila 137 m^2m^{-3} $\epsilon=72\%$	5,8-17,4 **	1-3 d **	64-78	REYNOLDS (1986)
Soro (efluente sintético)	30	10.000	$179 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ $\epsilon = 94\%$	2,5-20 **	0,5-4 d **	67-94	REYNOLDS (1986)
Tingimento de couros			Brita e anel plástico	0,65-1,96		80	FIGUEIREDO et al. (1990)
Produção de levedura	35	5.400-30.000	$230 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ $\epsilon = 95\%$	1,8-10	3 d	43-74	VAN DER MERVE E BRITZ (1993)
Produção de gelados	35	4.930	$160 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ $\epsilon = 95\%$	6,38	0,93 d	67	HAWKES et al. (1995)
Efluente lácteo sintético	35	3.000-12.000	PVC 230 m ² m ⁻³ ϵ =95%	1,4-6,1 **	2,1 d **	98	ALVES et al. (1997)

 Tabela 3.2. Exemplos de aplicação de reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo ascendente em escala laboratorial e piloto

* valores calculados com base no volume total do reator;

** valores calculados com base no volume líquido do reator;

 ε = porosidade do leito.

Fonte: Adaptado de ALVES (1998)

REATOR	SUBSTRATO	MATERIAL SUPORTE	CARGA ORGÂNICA (kg m ⁻³ d ⁻¹)	TRH	E (%)	REFERÊNCIA
Filtro anaeróbio	Indústria de tingimento de couros	Brita e anel plástico	0,65-1,96	-	80	FIGUEIREDO et al. (1990)
Filtro anaeróbio	Esgoto sanitário	Escória de alto- forno	0,59-2,2	6-24 h	49-70	PINTO & CHERNICHARO (1996)
Filtro anaeróbio	Matadouro	Anéis de PVC corrugado	0,5-6,0	1,5-6 d	63-84	RUIZ et al. (1997)
UASB	Efluente da produção de café solúvel	-	10,0	24 h	70-78	DINSDALE et al. (1997)
Reator anaeróbio híbrido	Processamento dos frutos do cafeeiro	Rochas vulcânicas	1,89	22 h	77	BELLO- MENDOZA & CASTILLO- RIVERA (1998)
Filtro anaeróbio	Suinocultura	Pneus de borracha	5,7 e 24,0	-	73	NIKOLAEVA et al. (2002)
Reatores anaeróbios híbridos	Efluente de fecularia	Fibras de náilon com diferentes densidades	0,5-4,0	5,4- 18,2 d	70-87	CHAIPRASERT et al. (2003)
UASB	Processamento dos frutos do cafeeiro	-	0,29-2,76	69 h	80	LUIZ et al. (2004)
Reator biológico inoculado com Aspergillus niger	Efluente sintético contendo fenol	Espuma de poliuretano	-	8 h	92 (DQO solúvel)	RODRIGUES et al. (2006)

 Tabela 3.3. Exemplos de aplicação de reatores anaeróbios no tratamento de diferentes águas residuárias

3.3.3. Critérios básicos de projeto

Os principais critérios de projeto para reatores anaeróbios tratando despejos orgânicos de natureza doméstica ou agroindustrial estão apresentados a seguir.

Tempo de residência hidráulica (TRH) e carga hidráulica volumétrica (CHV)

O TRH representa o tempo médio que um elemento de volume permanece no interior do reator. A CHV equivale ao inverso do TRH do reator. Assim:

$$TRH = \frac{V}{Q} \tag{3.3}$$

em que,

TRH = tempo de residência hidráulica (d); V = volume útil do reator (m³); Q = vazão média (m³ d⁻¹).

$$CHV = \frac{Q}{V}$$
(3.4)

em que,

CHV = carga hidráulica volumétrica ($m^3 m^{-3} d^{-1}$).

O valor do TRH deve ser teoricamente igual ao tempo necessário para que as reações bioquímicas de utilização do substrato ocorram, considerando-se o volume total do reator. A ocorrência de caminhos preferenciais resultando em curtos circuitos, ou seja, formação de zonas mortas em reatores biológicos, pode fazer com que parcela significativa do efluente tenha acesso ao dispositivo de saída, em tempo menor que o desejável, enquanto outra parcela pode ficar retida no reator por tempo maior que o necessário (FORESTI, 1994).

O TRH é um fator fundamental na caracterização do processo, visto que valores mais elevados implicam na redução da carga orgânica volumétrica e valores

mais baixos podem prejudicar o desenvolvimento do processo biológico. Desta forma, YOUNG (1991) reuniu dados operacionais de diversos filtros anaeróbios e correlacionou-os estatisticamente, a fim de selecionar as principais variáveis que afetam o desempenho destes reatores. Os resultados mostraram que o TRH foi a variável que mais influenciou a eficiência de remoção de DQO do sistema, tanto para reatores preenchidos com material sintético quanto com pedra.

Carga orgânica volumétrica (COV)

A COV representa a quantidade de matéria orgânica, em termos da demanda química de oxigênio (DQO), aplicada diariamente por unidade de volume de reator, sendo definida como:

$$COV = \frac{Q \times C}{V}$$
(3.5)

em que,

COV = carga orgânica volumétrica (kg m⁻³ d⁻¹); Q = vazão média (m³ d⁻¹); C = DQO afluente (kg m⁻³); V = volume útil do reator (m³).

No tratamento anaeróbio de águas residuárias, a carga orgânica volumétrica desempenha importante papel. Os reatores com filme fixo são capazes de suportar altas cargas orgânicas e, mesmo em caso de alteração (choque) de carga, o que pode provocar colapso do sistema, eles podem restabelecer-se rapidamente (RAJESHWARI et al., 2000).

Os reatores anaeróbios de leito fixo, em escala plena, têm sido projetados com cargas orgânicas de até 16 kg m⁻³ d⁻¹. Entretanto, valores operacionais não têm ultrapassado 12 kg m⁻³ d⁻¹, exceto quando a água residuária apresenta concentração superior a 12.000 mg L⁻¹ (YOUNG, 1991).

$$v = \frac{Q}{A_u} \tag{3.6}$$

em que,

v = velocidade de escoamento do líquido (m h⁻¹); Q = vazão média (m³ h⁻¹); A_u = área da seção transversal útil do reator (m²).

Ou,

$$v = \frac{Q \times H}{V} = \frac{H}{TRH}$$
(3.7)

em que,

H = altura do reator (m).

As velocidades ascensionais devem ser mantidas abaixo do ponto no qual ocorre a lavagem dos sólidos. Na ausência de dados definitivos de testes em escala piloto ou de sistemas em escala plena tratando águas residuárias similares, YOUNG (1991) recomenda que as taxas de recirculação e as cargas sejam tais que a velocidade ascensional seja inferior a 10 m d⁻¹ durante a partida.

Carga orgânica biológica (COB)

A COB está relacionada com a quantidade de matéria orgânica aplicada diariamente ao reator, por unidade de sólidos orgânicos presente no mesmo.

$$COB = \frac{Q \times C}{M} \tag{3.8}$$

em que,

 $COB = carga orgânica biológica, medida como [DQO][SSV]^{-1}[dia]^{-1},$ (kg kg⁻¹ d⁻¹); C = concentração de substrato afluente, em termos de DQO (kg m⁻³);M = massa de microrganismos, em termos de SSV, presentes no reator(kg m⁻³).

Após inoculação, os reatores anaeróbios devem ser operados com carga orgânica baixa, sendo o valor preconizado por HENZE & HARREMÖES (1983) de 0,1 kg kg⁻¹ d⁻¹, medida como [DQO][SSV]⁻¹[dia]⁻¹. Segundo esses autores, o valor da carga orgânica pode ser elevado à taxa de 50% por semana, após o início da produção de metano.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Local de instalação e operação do sistema

O experimento foi conduzido na Área de Pré-processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa - MG.

4.1.2. Configuração das unidades experimentais

Os reatores contendo células imobilizadas foram confeccionados em PVC, com formato cilíndrico de 350 mm de diâmetro e altura de 1,5 m, com capacidade total de 139,5 L. Essas unidades foram preenchidas com meio suporte com 1,0 m de altura sobre o fundo falso, o qual se encontrava distante a 0,2 m do fundo. O fundo falso apresentou 35 furos de 18 mm de diâmetro distribuídos uniformemente na base do reator.

Ao longo da altura dos reatores, foram instaladas 6 torneiras e 5 flanges com diâmetros de 12,5 e 50 mm, respectivamente, para permitir a amostragem da ARC e do material suporte para quantificação e qualificação do biofilme formado. Na Figura 4.1 está ilustrado o desenho esquemático do reator proposto e do fundo falso, enquanto que a montagem experimental está apresentada na Figura 4.2.

No processo de tratamento foram utilizados dois reservatórios operados em série, sendo um de 2000 L, onde se fazia a diluição da ARC e a correção do pH, denominado tanque de equalização (Figura 4.3). O segundo, de 500 L, alimentado pelo anterior era provido de uma bóia a qual mantinha o nível de água residuária constante no seu interior, de modo a fornecer uma vazão permanente e uniforme aos reatores, denominado reservatório de alimentação (Figura 4.4).

As tubulações que conduziam a ARC até os reatores eram de PVC de 32 mm, sendo que na entrada de cada reator foram instaladas duas válvulas de esfera, que serviam para regulagem da vazão e para o esgotamento do lodo excedente, caso fosse necessário. No início dessas tubulações também foram instaladas válvulas de gaveta que serviam para uma regulagem mais precisa da vazão aplicada.



Figura 4.1. Desenho esquemático do reator anaeróbio de leito fixo e do fundo falso



Figura 4.2. Vista dos reatores anaeróbios de leito fixo constituído por diferentes materiais suportes



Figura 4.3. Tanque de equalização

Figura 4.4. Reservatório de alimentação

4.1.3. Materiais suporte para imobilização da biomassa

Como materiais suporte para imobilização dos sólidos biológicos foram usados escória de alto-forno, espuma de poliuretano e brita de granito-gnaisse n. 2.

Escória de alto-forno

A escória bruta de alto-forno utilizada foi cedida pela empresa Aços Especiais de Itabira S/A (ACESITA), localizada na cidade de Timóteo-MG. Essa escória encontrava-se em grandes blocos que foram, posteriormente, britados de forma a se conseguir a granulometria requerida no estudo (graduação de brita n. 2), com diâmetro de 24 a 32 mm.

A composição química da escória (referente à média de quatro amostras) pode ser observada na Tabela 4.1.

Componentes	Teores (dag kg ⁻¹)	Componentes	Teores (dag kg ⁻¹)
SiO ₂	41,37	K ₂ O	1,00
CaO	27,66	Ti	0,56
MgO	10,12	S	0,076
Al_2O_3	11,53	Cr ₂ O ₃	0,014
FeO	2,04	Índice de basicidade	0,66*
MnO	1,29		

Tabela 4.1. Análise química da escória de alto-forno

* adimensional

Na Tabela 4.2 estão apresentadas as características intrínsecas da escória de alto-forno.

Características	Resultados	Norma ABNT
Massa específica (kg m ⁻³)	2480	NBR 9937/87
Massa unitária (kg m ⁻³) *	1159	NBR 7251/82
Porosidade $(m^3 m^{-3})$	0,533	-
Absorção (%)**	2,2	NBR 9937/87
Material pulverulento ***	0,5	NBR 7219/82

Tabela 4.2. Dados obtidos das análises de caracterização da escória de alto-forno

* quociente da massa do agregado lançado no recipiente e o volume desse recipiente;

** obtida a partir da diferença da massa de uma amostra de agregado no estado saturado e no estado seco, em relação à massa seca em estufa a 105°C;

*** teor de argila e de outros materiais pulverulentos não argilosos (partículas menores que 0,075 mm) presentes na amostra.



Figura 4.5. Detalhe da escória de alto-forno utilizada como material suporte

O poder de neutralização (PN) apresentado por esse material, com base na análise química, foi de 74,6%.

Espuma de poliuretano

A espuma de poliuretano, cedida pela Indústria e Comércio de Colchões Vale do Aço Ltda, localizada na cidade de Ipatinga-MG, foi cortada em cubos com 25 mm de aresta (Figura 4.6). O material era isento de aditivos ou corantes e possuía porosidade próxima a 0,95 m³ m⁻³, com massa específica aparente de 23 kg m⁻³.



Figura 4.6. Fotografia da espuma de poliuretano utilizada

Brita

As características da brita gnáissica de graduação 2, proveniente da pedreira de Ervália-MG, estão apresentadas na Tabela 4.3.

Características	Resultados	Norma ABNT
Massa específica (kg m ⁻³)	2820	NBR 9937/87
Massa unitária (kg m ⁻³)	1456	NBR 7251/82
Porosidade $(m^3 m^{-3})$	0,484	-
Absorção (%)	0,5	NBR 9937/87
Material pulverulento (%)	0,3	NBR 7219/82

Tabela 4.3. Dados obtidos das análises de caracterização da brita



Figura 4.7. Detalhe da brita de rocha gnáissica utilizada como material suporte

4.1.4. Água residuária

A água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro utilizada no experimento foi coletada na Unidade de Beneficiamento de Café da UFV. Essa unidade processava 3.000 kg de grãos por dia, com consumo médio de água de 5 L kg⁻¹ de grãos processados. No processamento admitia-se um máximo de 35% de grãos verdes misturados ao "cereja". Os grãos eram lavados e descascados/despolpados, tendo parte da polpa removida, e a água residuária produzida era transportada semanalmente para um reservatório, próximo ao experimento, por meio de um caminhão-pipa.

As principais características da ARC bruta utilizada para diluição imposta na Fase I e na Fase II, bem como da ARC bruta utilizada na Fase III, estão apresentadas na Tabela 4.4.

Variávais		Fases	
v al la vels	I (40 dias)	II (41 dias)	III (38 dias)
pН	$4,4{\pm}0,5^{(6)}$	$4,0\pm0,3^{(5)}$	$4,8\pm0,3^{(5)}$
$CE (dS m^{-1})$	$2,44{\pm}0,34^{(6)}$	$2,08\pm0,08^{(5)}$	1,81±0,05 ⁽⁵⁾
$DQO_T (mg L^{-1})$	14.961±3.773 ⁽⁶⁾	$10.975 \pm 1.742^{(6)}$	$6.364 \pm 1.504^{(6)}$
DBO _{5,20°C} (mg L ⁻¹)	$6.074 \pm 1.498^{(2)}$	$4.807 \pm 150^{(3)}$	$2.619 \pm 1.045^{(4)}$
$ST (mg L^{-1})$	5.335±1.392 ⁽⁴⁾	$4.107 \pm 440^{(4)}$	$3.821 \pm 672^{(4)}$
SVT (mg L ⁻¹)	$3.630 \pm 1.371^{(4)}$	$2.877 \pm 475^{(4)}$	$2.459{\pm}673^{(4)}$
$SST (mg L^{-1})$	$310\pm0^{(1)}$	332±131 ⁽³⁾	$1.701 \pm 1.823^{(2)}$
SSV (mg L ⁻¹)	$308 \pm 0^{(1)}$	325±121 ⁽³⁾	$1.530{\pm}1.584^{(2)}$
Fenol $_{T}$ (mg L^{-1})	$211 \pm 109^{(4)}$	115±8 ⁽⁵⁾	92±13 ⁽⁵⁾
$N_T (mg L^{-1})$	$241 \pm 109^{(5)}$	126±21 ⁽⁴⁾	$119 \pm 95^{(4)}$
$P(mg L^{-1})$	18,8±0,8 ⁽⁵⁾	$14,5\pm1,2^{(4)}$	$12,2\pm10^{(4)}$
$K (mg L^{-1})$	615±198 ⁽⁵⁾	431±73 ⁽⁴⁾	$464 \pm 252^{(4)}$
Na (mg L ⁻¹)	$10,2\pm 9,2^{(5)}$	$10,4\pm4,9^{(4)}$	$0,4{\pm}0,7^{(4)}$

Tabela 4.4. Valores médios das principais características da ARC utilizada durante as três fases do monitoramento do sistema

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

4.1.5. Inóculo

O inóculo utilizado no experimento, cedido pela COPASA-MG e proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Ipatinga-MG, apresentou as características descritas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Características do inóculo utilizado

Variáveis	Concentração (mg L ⁻¹)
Sólidos totais (ST)	63.646
Sólidos voláteis totais (SVT)	41.346
Sólidos suspensos totais (SST)	57.290
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	36.860

4.2. Fundamentação teórica

4.2.1. Eficiência de remoção de matéria orgânica

A eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO total, foi calculada usando a seguinte relação:

$$\varepsilon_T(\%) = \left(\frac{C_{AT} - C_{ET}}{C_{AT}}\right) \times 100 \tag{4.1}$$

em que,

 $C_{AT} = DQO$ total afluente (mg L⁻¹); $C_{ET} = DQO$ total efluente (mg L⁻¹).

Para amostras filtradas, a eficiência de remoção foi calculada da seguinte forma:

$$\mathcal{E}_{F}(\%) = \left(\frac{C_{AT} - C_{EF}}{C_{AT}}\right) \times 100 \tag{4.2}$$

em que,

 C_{AT} = DQO total afluente (mg L⁻¹); C_{EF} = DQO filtrada efluente (mg L⁻¹).

É importante ressaltar que a eficiência diária de remoção foi calculada utilizando o valor médio de DQO obtido em cada fase, visto que amostras de afluente e efluente coletadas num mesmo dia não representam a eficiência do sistema naquele dia, ou seja, o efluente deveria ser coletado depois de completado o TRH.

Essas relações foram utilizadas na comparação do desempenho dos reatores anaeróbios de leito fixo, nas diferentes fases do monitoramento. Para obtenção dos perfis de decaimento da matéria orgânica, a eficiência de remoção foi calculada em relação à concentração de matéria orgânica filtrada afluente, conforme apresentado a seguir:

$$\mathcal{E}(\%) = \left(\frac{C_{AF} - C_{EF}}{C_{AF}}\right) \times 100 \tag{4.3}$$

em que,

 $C_{AF} = DQO$ filtrada afluente (mg L⁻¹); $C_{EF} = DQO$ filtrada efluente (mg L⁻¹).

4.2.2. Ajuste do modelo cinético aos dados

Para representar a cinética de degradação de matéria orgânica, o modelo cinético de primeira ordem, tomando-se por base a concentração residual (equação 4.4) foi ajustado aos dados experimentais, conforme proposto por Le Duy & Zajic (1973) citados por RATUSZNEI et al. (2001) e RIBEIRO et al. (2003).

$$r = k^{ap} \times (C_{EF} - C_R) \tag{4.4}$$

em que,

r = taxa de consumo de DQO (mg L⁻¹ h⁻¹); k^{ap} = coeficiente cinético aparente de primeira ordem (h⁻¹); C_{EF} = DQO filtrada efluente (mg L⁻¹); C_{R} = DQO residual (mg L⁻¹).

Adotando-se o regime de escoamento do tipo pistão e o modelo cinético proposto tem-se que o balanço de massa para o consumo de DQO pode ser obtido utilizando-se a equação 4.5.

$$C_{EF} = C_R + (C_{AF} - C_R) \times e^{(-k^{ap}.TRH)}$$
(4.5)

em que,

 $C_{AF} = DQO$ filtrada afluente (mg L⁻¹); TRH = tempo de residência hidráulica (h).

O parâmetro C_R , apesar de não fazer parte do modelo de primeira ordem comum, funciona como "normalizador" do modelo, já que a velocidade de reação atinge valores nulos para concentrações diferentes de zero (GARCIA, 2005).

O ajuste dos modelos cinéticos foi obtido utilizando-se os valores de DQO filtrada, para amostras coletadas ao longo da altura dos reatores, como função do TRH, nas três fases de operação do sistema.

4.3. Métodos

4.3.1. Análises físicas, químicas e biológicas

As análises foram realizadas no Laboratório de Qualidade da Água e no Laboratório de Solo e Resíduos Sólidos, ambos do DEA/UFV, em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (1995).

As análises realizadas com seus respectivos métodos encontram-se listadas abaixo:

Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_{5,20°C})

Obtida pela determinação do oxigênio dissolvido pelo método iodométrico (Processo Winkler).

Demanda química de oxigênio (DQO)

Determinada pelo método de oxidação química em refluxo aberto. Para obtenção da DQO filtrada, a ARC passou através de uma membrana de fibra de vidro com 1,2 µm de diâmetro de poro, antes de ser realizada a análise.

Sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT) e sólidos fixos totais (SFT)

Os ST foi medido gravimetricamente após secagem em estufa a 105°C e o conteúdo volátil após incineração em mufla a 550°C. Os SFT foram obtidos por diferença entre os ST e SVT.

Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV)

Determinados pelo método gravimétrico, com utilização de membranas de fibra de vidro com 0,45 µm de diâmetro de poro.

Compostos fenólicos (Fenol_T)

Os fenóis totais foram determinados pelo método colorimétrico, com o uso do reagente Folin-Denis, sendo que o ácido tânico foi utilizado para construção da curva padrão (FOLIN & DENIS, 1912).

Nitrogênio total (N_T)

Determinado pelo processo Kjeldahl com a adição do ácido salicílico.

Fósforo total (P_T)

Obtido por meio da digestão nitroperclórica da amostra e quantificação em espectrofotômetro.

Sódio e Potássio (Na e K)

Determinado por meio da digestão nitroperclórica da amostra e quantificação em fotômetro de chama.

Alcalinidade total (AT), alcalinidade bicarbonato (AB), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI) e ácidos voláteis totais (AVT)

Determinação pelo método volumétrico, seguindo-se a metodologia descrita por Dilallo & Albertson (1961) modificada por RIPLEY et al. (1986).

pН

O pH foi determinado com potenciômetro de bancada.

Condutividade elétrica (CE)

Quantificada em condutivímetro portátil.

4.3.2. Análises microbiológicas

No final de cada fase de operação foram retiradas, simultaneamente, amostras dos três suportes para a caracterização da biomassa aderida, por meio de exames microscópicos, distinguindo-se as principais morfologias celulares presentes no biofilme.

As amostras foram fixadas com tampão fosfato (pH 6,8) contendo glutaraldeído 5%, por 1 h. Após a fixação, as amostras foram lavadas 6 vezes, em intervalos de 10 min, com uma solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e água destilada. Em seguida, fez-se a desidratação com soluções de etanol em concentrações crescentes (30%, 50%, 70%, 80%, 95% e 100% v/v) sendo que as amostras foram lavadas três vezes em etanol 100% v/v. Cada etapa de desidratação demorou 10 min. Essas amostras foram secadas a 30° C no aparelho *Critical Point Dryer Bal Tec* CPD 030. As partículas foram cobertas com uma camada de ouro de 20 nm de espessura, no *Sputter Coater Balzers* SCU 010 e fixadas em suportes de alumínio (*stubs*) com caneta condutiva de elétrons. As observações foram realizadas no Múcleo de Microscopia Eletrônica e de Varredura da UFV.

Na terceira fase, efetuou-se também a microscopia ótica com contraste de fase. As amostras foram coletadas e alocadas em frascos de 100 mL em meio a nitrogênio gasoso, mantidos a 10°C. O material foi analisado no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

4.3.3. Análise estatística

Para verificar a homogeneidade e a normalidade dos dados efluentes aos reatores, aplicou-se o teste de Cochran e Bartlett, tomando-se as amostragens em cada fase como repetições. Em seguida, procedeu-se a análise de variância, seguida pelo teste Tukey, em nível de 5% de probabilidade, quando havia efeito significativo dos fatores. Para efeito de análise estatística considerou-se um delineamento inteiramente ao acaso com 3 reatores e 3 fases e com o número de repetições variando de acordo com a freqüência das variáveis monitoradas. As análises estatísticas foram feitas com o Programa Estatístico SAEG.

4.4. Procedimento experimental

4.4.1. Imobilização da biomassa

No processo de imobilização dos sólidos biológicos nas matrizes de material suporte, foram utilizados 31 L de lodo. O material suporte juntamente com o lodo foi colocado em tambores de 200 L e revirados durante uma semana, de modo a promover uma maior imobilização das biopartículas nos materiais suporte. Como o volume de lodo não foi suficiente para cobrir todo material, acrescentou-se esgoto doméstico. Esse procedimento foi executado para imobilização da biomassa na brita e na escória.

A imobilização da biomassa na espuma de poliuretano foi realizada de acordo com o seguinte procedimento (adaptado de ZAIAT et al., 1994):

 (a) O lodo granulado, usado como inóculo, foi forçado a passar por uma peneira de 1 mm de abertura, de modo a macerar os grânulos e facilitar sua fixação na espuma;

- (b) Os cubos de espuma com 2,5 mm de lado foram adicionados ao inóculo peneirado num tambor e misturados de forma a encharcar todo material com o lodo;
- (c) Adicionou-se esgoto doméstico a esse material, uma vez que o volume de lodo também não foi suficiente para cobrir os cubos de espuma;
- (d) Durante uma semana, esse material foi macerado no lodo.

No final de uma semana, esses materiais suportes foram acondicionados nos seus respectivos reatores, tomando-se o cuidado para que não houvesse compressão dos mesmos. A compressão do material poderia provocar o surgimento de zonas com fluxo interrompido, comprometendo a boa homogeneização na distribuição do líquido no meio.

4.4.2. Operação e monitoramento dos reatores

Os reatores anaeróbios de leito fixo foram operados e avaliados durante 119 dias (incluindo período de partida), compreendendo os meses de junho a outubro, sendo divididos em três fases de operação com duração de 40, 41 e 38 dias, respectivamente. Essas unidades trabalharam sob temperatura ambiente, que variou de 6,4 a 32,9°C no período.

Na alimentação do sistema, a ARC era bombeada para o tanque de equalização (reservatório de 2000 L) passando antes por uma tela de 1 mm, colocada na saída da tubulação a fim de remover os sólidos mais grosseiros. Posteriormente, essa água seguia para o reservatório de alimentação (reservatório de 500 L), sendo distribuída por gravidade para os três reatores.

Os reatores foram continuamente alimentados com fluxo ascendente, no qual o líquido entrava pela base, distribuído pelo fundo falso, e escoava pelo material de enchimento até ser descarregado no topo, por meio de uma mangueira.

A operação desses reatores consistiu no aumento da carga orgânica aplicada, com relação à DQO, mantendo-se o TRH constante. Durante o período sensível de partida, teve-se o cuidado em aplicar menor carga orgânica nos reatores, a fim de promover a aclimatação da biomassa ao novo ambiente, com mínimo estresse orgânico e hidráulico. Nessa fase, a carga orgânica biológica (COB) aplicada aos reatores foi de, aproximadamente, 0,02 kg kg⁻¹ d⁻¹, medida como [DBO][SVT]⁻¹[dia]⁻¹, ou 0,05 kg kg⁻¹ d⁻¹, medida como [DQO][SSV]⁻¹[dia]⁻¹.

Após a partida, os reatores foram alimentados simultaneamente com o mesmo afluente, sendo que nas duas primeiras fases de operação utilizou-se ARC diluída e na última fase ARC bruta. A diluição da ARC foi feita no Tanque de Equalização, em função de sua DQO (Tabela 4.4).

Os reatores foram operados até que o estado de equilíbrio no desempenho fosse alcançado, ou seja, quando as quatro últimas amostras efluentes aos reatores apresentaram valores de DQO, AB e AVT relativamente estáveis. O equilíbrio entre consumo de alcalinidade e produção de ácidos voláteis nos reatores, também foi outro fator considerado no aumento da carga orgânica. As condições de equilíbrio foram mantidas possibilitando a coleta de dados para realização de perfis ao longo da altura dos reatores, com posterior estudo cinético, além da qualificação do biofilme formado.

Depois de completado o período de coleta de dados, o carregamento orgânico foi aumentado simultaneamente em todos os reatores, que passaram a operar sob as novas condições até que novo equilíbrio fosse alcançado. A Tabela 4.6 resume as condições operacionais aplicadas no estudo.

Para obtenção das variáveis operacionais no presente trabalho, considerou-se o volume útil do reator, ou seja, composto somente pelo volume líquido, visto que esse representa mais as condições as quais o reator foi submetido.

Fases	Variáveis	Variáveis		
	(unit (ons	ReatoresEscóriaEspuma $0,060\pm0,015$ (39) $0,068\pm0,018$ $1,19\pm0,29$ (39) $1,07\pm0,27$ (30) $0,89\pm0,22$ (39) $1,00\pm0,27$ (30) $0,62\pm0,16$ (39) $0,71\pm0,19$ (30) $0,62\pm0,16$ (39) $0,71\pm0,19$ (30) $0,046\pm0,012$ (34) $0,069\pm0,13$ $1,54\pm0,35$ (34) $1,03\pm0,17$ (30) $0,69\pm0,18$ (34) $1,00\pm0,19$ (30) $0,046\pm0,012$ (34) $0,71\pm0,13$ (30) $0,046\pm0,012$ (30) $0,070\pm0,019$ $1,57\pm0,24$ (13) $2,40\pm0,71$ (30) $1,54\pm0,39$ (30) $1,06\pm0,33$ (30) $1,54\pm0,39$ (30) $1,02\pm0,28$ (30) $0,48\pm0,13$ (30) $0,73\pm0,20$ (30)	Espuma	Brita
	$Q(m^3 d^{-1})$	0,060±0,015 ⁽³⁹⁾	0,068±0,018 ⁽³⁹⁾	$0,057\pm0,022$ ⁽³⁹⁾
т	TRH (d)	1,19±0,29 ⁽³⁹⁾	1,07±0,27 ⁽³⁹⁾	1,26±0,38 ⁽³⁹⁾
$I = 0.78 \text{ mg } I^{-1}$	CHV $(m^3 m^{-3} d^{-1})$	0,89±0,22 ⁽³⁹⁾	1,00±0,27 ⁽³⁹⁾	0,89±0,34 ⁽³⁹⁾
DQO = 978 mg L	$v (m h^{-1})$	0,62±0,16 ⁽³⁹⁾	0,71±0,19 ⁽³⁹⁾	0,60±0,23 ⁽³⁹⁾
	$COV (kg m^{-3} d^{-1})$	0,81±0,21 ⁽¹⁶⁾	0,98±0,28 ⁽¹⁶⁾	0,81±0,22 ⁽¹⁶⁾
	$Q(m^3 d^{-1})$	0,046±0,012 ⁽³⁴⁾	0,069±0,013 ⁽³⁴⁾	0,045±0,017 ⁽³⁴⁾
п	TRH (d)	1,54±0,35 ⁽³⁴⁾	1,03±0,17 ⁽³⁴⁾	1,58±0,51 ⁽³⁴⁾
$11 \\ DOO 2.401 m = 1^{-1}$	CHV (m ³ m ⁻³ d ⁻¹)	0,69±0,18 ⁽³⁴⁾	1,00±0,19 ⁽³⁴⁾	0,71±0,26 ⁽³⁴⁾
DQO = 2.401 mg L	$v (m h^{-1})$	0,48±0,12 ⁽³⁴⁾	0,71±0,13 ⁽³⁴⁾	0,47±0,18 ⁽³⁴⁾
	$COV (kg m^{-3} d^{-1})$	1,57±0,24 ⁽¹³⁾	2,40±0,71 ⁽¹³⁾	1,67±0,57 ⁽¹³⁾
	$Q (m^3 d^{-1})$	0,046±0,012 ⁽³⁰⁾	0,070±0,019 ⁽³⁰⁾	0,046±0,015 ⁽³⁰⁾
TT	TRH (d)	1,54±0,39 ⁽³⁰⁾	1,06±0,33 ⁽³⁰⁾	1,51±0,41 ⁽³⁰⁾
III DOO 4545 mg L ⁻¹	CHV (m ³ m ⁻³ d ⁻¹)	0,69±0,18 ⁽³⁰⁾	1,02±0,28 ⁽³⁰⁾	0,72±0,23 ⁽³⁰⁾
עט = 4.545 mg L	$v (m h^{-1})$	0,48±0,13 ⁽³⁰⁾	0,73±0,20 ⁽³⁰⁾	0,48±0,15 ⁽³⁰⁾
	$COV (kg m^{-3} d^{-1})$	3,17±0,95 ⁽¹⁶⁾	4,41±1,11 ⁽¹⁶⁾	3,35±1,23 ⁽¹⁶⁾

Tabela 4.6. Características operacionais dos três reatores anaeróbios de leito fixo

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

Em virtude dos baixos valores de pH e da elevada concentração de ácidos voláteis (1.700 mg L⁻¹) encontrados na água residuária, fez-se necessária a complementação da alcalinidade afluente aos reatores. Inicialmente, utilizou-se o calcário calcítico com PRNT de 72,7%, com a relação entre a massa (em g) de CaCO₃ adicionado por massa (em g) de DQO de 0,5:1. Considerando-se a conversão total da matéria orgânica em ácido acético (CH₃COOH), tem-se:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH \leftrightarrow Ca(OOCCH_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

$$(4.6)$$

Assim, para cada 2 mols de ácido acético foi necessária a presença de, aproximadamente, 1 mol de CaCO₃ e, consequentemente, de 0,83 g de carbonato de cálcio para o tamponamento do ácido presente no meio.

A complementação com carbonato de sódio (Na₂CO₃) proporcionou a ocorrência da reação descrita abaixo:

$$Na_2CO_3 + 2CH_3COOH \leftrightarrow 2Na(OOCCH_3) + CO_2 + H_2O$$
 (4.7)

Conforme a equação 4.7, para cada 2 mols de ácido acético é necessária a presença de, aproximadamente, 1 mol de Na₂CO₃ e, consequentemente, de 0,88 g de carbonato de sódio, para o tamponamento do ácido presente no meio. No entanto, ensaios preliminares realizados em laboratório com Jar test, utilizando-se as relações Na₂CO₃/DQO de 1,56:1; 0,78:1; 0,39:1; 0,16:1 0,08:1 e 0,02:1 resultaram em valores de pH na ARC de 10,9; 10,4; 9,7; 6,3; 5,0 e 4,5; respectivamente. Diante disso, durante todo período de monitoramento dos reatores, adotou-se a relação 0,20:1, ou seja, 0,18 g de carbonato de sódio adicionados por g de DQO.

O monitoramento dos reatores foi feito por amostras do afluente e do efluente, quantificando-se as variáveis DQO, ST, SVT, SFT, SST, SSV, fenol total, AT, AB e AVT, com freqüência de duas a três vezes por semana; DBO, sódio, potássio, nitrogênio, fósforo, semanalmente. Os valores de pH e condutividade elétrica foram obtidos diariamente. Após os reatores terem atingido o estado de equilíbrio, foram obtidos os perfis de algumas variáveis, tais como DQO filtrada, SVT, SSV, fenol total, AT, AB e AVT, por meio da retirada de amostras ao longo da altura dos reatores. Essas amostras foram coletadas em oito pontos do reator, correspondendo a entrada, fundo falso, zona com material suporte (5 coletas) e zona de efluente ou saída.

Nesse estudo, o biogás produzido não foi quantificado, devido ao vazamento detectado na saída do efluente.

4.4.3. Análise dos sólidos presentes nos materiais suporte

Ao final da terceira fase, amostras de material suporte com sólidos biológicos aderidos foram retiradas em cada reator, para a quantificação do biofilme formado, por meio da análise de ST e SVT. O seguinte procedimento foi adotado:

(a) As amostras foram lavadas com água destilada para remoção do biofilme do material suporte. Os sólidos desprendidos foram transferidos para uma cápsula de porcelana de 100 mL. Os materiais suporte limpos também foram colocados em cápsulas de 100 mL. O peso inicial (P1) de ambas as cápsulas foi anteriormente determinado.

- (b) Após um período de 24 h em estufa a 105°C, foi determinado o peso das cápsulas (P2). A diferença de pesagem (P2-P1) correspondeu à massa de material suporte limpo e aos valores de sólidos totais das amostras.
- (c) A cápsula contendo o biofilme foi submetida à temperatura de 550°C durante 1 hora em mufla e posteriormente pesada (P3). Dessa forma, pela diferença entre a pesagem anterior e a final (P2-P3) determinou-se a massa de sólidos voláteis totais das amostras.
- (d) A concentração de biomassa, na forma de ST e SVT, dentro do reator foi obtida a partir da quantidade média de biomassa por material suporte, sendo que a quantidade total de biomassa foi alcançada multiplicando-se os valores encontrados pela massa total de material presente no reator. Assim, sabendo-se a quantidade total de biomassa aderida, determinou-se a concentração por volume útil do reator.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de facilitar o entendimento, optou-se pela discussão individual dos reatores anaeróbios de leito fixo, seguido por uma comparação geral entre essas unidades. As variáveis avaliadas foram discutidas em conjunto, visto que essas estão inter-relacionadas.

5.1. Caracterização da água residuária

Conforme pode ser visto na Tabela 4.4, a ARC apresentou elevada demanda química de oxigênio (DQO), fato atribuído ao processo de recirculação. Entretanto, esses valores foram reduzindo ao longo das fases de tratamento. Geralmente, variações na carga orgânica e no volume de efluentes gerados durante o processamento são observadas ao longo da safra de café, até se alcançar um pico, decrescendo a partir daí.

No início da segunda fase (final de julho), ocorreu redução no processamento de frutos de cafeeiro do tipo "cereja", com aumento do tipo "passa", o que ocasionou a redução da concentração de matéria orgânica na ARC. Segundo GONÇALVES et al. (2000), a carga orgânica presente nessa água residuária é função do tipo de fruto em processamento. Quando o fruto do tipo "passa" é processado, a concentração de matéria orgânica presente na água residuária é menor. Entretanto, se o fruto for do tipo "cereja", a concentração de matéria orgânica, em termos de DBO e DQO, é aumentada.

Com o término do processamento dos frutos, a água residuária teve que ser armazenada para suprir a última fase de tratamento. Isso pode ter provocado ainda maior redução na DQO, em virtude do processo de degradação que ocorreu no período, além de mudanças em outras características da água residuária.

A relação DQO/DBO da ARC bruta variou de 2,3 a 2,5, valores considerados por VON SPERLING (2005) como baixos e indicativos de presença de grande percentual de fração biodegradável da matéria orgânica. Esses valores são justificados pelo conteúdo de carboidratos presentes nas águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro, o que as torna apropriadas para tratamento biológico.

5.2. Avaliação do desempenho dos reatores anaeróbios de leito fixo

5.2.1. Reator operado com escória de alto-forno como material suporte

Na Tabela 5.1 são mostradas as principais características do afluente e efluente do reator com escória de alto-forno, durante as três fases de operação. As eficiências médias de remoção das variáveis monitoradas, em cada fase operacional, estão apresentadas na Tabela 5.2.

 Tabela 5.1. Valores médios das variáveis de monitoramento afluente e efluente do reator com escória de alto-forno em cada fase operacional

Variáveis	Ι		Ι	Ι	III	
, al la (cl)	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
рН	$6,44\pm0,59^{(31)}$	$7,53\pm0,26^{(30)}$	$6,55\pm0,46^{(22)}$	$7,56\pm0,33^{(22)}$	$7,06\pm0,14^{(21)}$	$7,92\pm0,20^{(21)}$
CE	$0,66{\pm}0,13^{(29)}$	$0,85\pm0,12^{(28)}$	$1,78\pm0,40^{(21)}$	2,03±0,41 ⁽²¹⁾	$3,78\pm0,55^{(21)}$	4,14±0,51 ⁽²¹⁾
DQO _T	$978 \pm 113^{(16)}$	$514 \pm 184^{(15)}$	$2.401{\pm}597^{(13)}$	935±417 ⁽¹³⁾	$4.545 \pm 511^{(16)}$	$1.627 \pm 838^{(16)}$
$\mathbf{DQO}_{\mathrm{F}}$	-	$463 \pm 172^{(15)}$	-	$832 \pm 424^{(13)}$	-	$1.428 \pm 797^{(16)}$
DBO	$457 \pm 78^{(5)}$	321±113 ⁽⁵⁾	$1.248 \pm 300^{(4)}$	$377 \pm 93^{(4)}$	$2.342 \pm 376^{(5)}$	951±519 ⁽⁵⁾
AT	$220\pm 88^{(18)}$	$381 \pm 105^{(17)}$	$657 \pm 208^{(12)}$	$947 \pm 267^{(12)}$	$1.531 \pm 194^{(16)}$	$2.068 \pm 334^{(16)}$
AB	$74\pm 63^{(18)}$	$253 \pm 121^{(17)}$	$199 \pm 165^{(12)}$	$651\pm272^{(12)}$	$575 \pm 98^{(16)}$	$1.553 \pm 406^{(16)}$
AVT	$300 \pm 88^{(18)}$	$242\pm 89^{(17)}$	$969 \pm 177^{(12)}$	$625 \pm 160^{(12)}$	$2.021 \pm 360^{(16)}$	$1.083 \pm 481^{(16)}$
ST	$664 \pm 162^{(10)}$	$652 \pm 144^{(10)}$	$2.317{\pm}605^{(10)}$	$1.799{\pm}402^{(10)}$	$4.755{\pm}1.052^{(13)}$	$3.713 \pm 633^{(13)}$
SVT	$419 \pm 115^{(10)}$	$337 \pm 72^{(10)}$	$1.298{\pm}473^{(10)}$	$666 \pm 170^{(10)}$	$2.525 \pm 627^{(13)}$	$1.343 \pm 400^{(13)}$
SST	54±39 ⁽³⁾	85±54 ⁽³⁾	124±56 ⁽⁵⁾	$91\pm22^{(5)}$	$215\pm50^{(8)}$	$192\pm54^{(8)}$
SSV	51±40 ⁽³⁾	69±44 ⁽³⁾	116±51 ⁽⁵⁾	62±6,2 ⁽⁵⁾	$202 \pm 49^{(8)}$	145±42 ⁽⁸⁾
Fenol _T	13,0±3,8 ⁽¹⁰⁾	4,2±2,6 ⁽¹⁰⁾	$19,7\pm4,2^{(12)}$	6,5±4,5 ⁽¹²⁾	42,7±5,3 ⁽¹⁶⁾	16,1±5,4 ⁽¹⁶⁾

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

 $CE = dS m^{-1}$; DQO_T , DQO_F , DBO, ST, $SVT e SST = mg L^{-1}$; AT, $AB = mg L^{-1} de CaCO_3$; $AVT = mg L^{-1} de HAc$; $Fenol_T = mg L^{-1} de Ac$. tânico

Variáveis		Fases	
-	1	2	3
DQO _T	47±19	61±17	64±18
DQO _F	53±18	65±18	69±18
DBO	31±17	69±7	60±20
ST	2±22	22±17	22±13
SVT	20±17	49±13	47±16
SST	-	27±28	11±41
SSV	-	47±32	28±34
Fenol _T	68±20	67±23	62±13

Tabela 5.2. Eficiência (%) média de remoção DQO_T, DQO_F, DBO, ST, SVT, SST, SSV e fenol_T, pelo reator com escória de alto-forno em cada fase operacional

As variações da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, para afluente não filtrado, efluente não filtrado e efluente filtrado; eficiência na remoção de DQO para amostras filtradas e não filtradas; determinadas durante as três fases de operação do reator constituído de escória de alto-forno como suporte, são apresentadas nas Figuras 5.1a e 5.1b.



Figura 5.1. Variação da DQO afluente e efluente (filtrado e não filtrado) do reator com escória de alto-forno (a) e da eficiência de remoção de DQO para amostras filtradas e não filtradas (b) em cada fase operacional

O reator foi operado, inicialmente, com concentração média de matéria orgânica, em termos de DQO, de 978±113 mg L⁻¹ e TRH de 1,19±0,29 d (Fase I). Nesse período, a carga orgânica volumétrica, com relação à DQO, aplicada ao reator foi de 0,81±0,21 kg m⁻³ d⁻¹, obtendo-se eficiência de remoção de DQO total e filtrada de 47±19% e 53±18%, respectivamente.

Variações na DQO afluente e na vazão (Figura 5.2) resultaram em oscilações na COV e CHV, que dificultaram a obtenção de estabilidade no desempenho do reator (Figuras 5.2, 5.3 e 5.4). Verifica-se na Figura 5.5, que a temperatura ambiente também apresentou influência na estabilidade do reator preenchido com escória, visto que esse ficou exposto às condições ambientais.



Figura 5.2. Variação da vazão em cada fase de operação do reator com escória de alto-forno



Figura 5.3. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da CHV aplicada em cada fase de operação do reator com escória de alto-forno



Figura 5.4. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da COV aplicada em cada fase de operação do reator com escória de alto-forno



Figura 5.5. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da temperatura média ambiente em cada fase de operação do reator com escória de altoforno

O primeiro decréscimo expressivo na eficiência de remoção de DQO, ocorrido no 31° dia de operação, foi, provavelmente, resultante das baixas temperaturas registradas em dias anteriores. Após 40 dias de operação, o reator passou a ser alimentado com COV de $1,57\pm0,24$ kg m⁻³ d⁻¹ e TRH de $1,54\pm0,35$ d (Fase II). As eficiências médias de remoção de DQO total e filtrada, obtidas nesse período, foram de $61\pm17\%$ e $65\pm18\%$, respectivamente, sendo que as menores eficiências nessa fase foram ocasionadas pelo aumento da CHV e conseqüente aumento da COV.

A carga orgânica volumétrica de 1,57 kg m⁻³ d⁻¹ foi mantida por um período de 41 dias, até que o reator se demonstrasse estável na remoção de DQO filtrada e também apresentasse equilíbrio entre consumo de alcalinidade e produção de ácidos voláteis. Logo após, a DQO foi aumentada para 4.545 ± 511 mg L⁻¹, equivalente a uma COV de $3,17\pm0,95$ kg m⁻³ d⁻¹ (Fase III). Esse aumento abrupto na carga orgânica, juntamente com a redução da temperatura ambiente, desestabilizaram o processo e, por conseguinte a remoção de DQO_T foi reduzida para 27%. Entretanto, o reator reagiu a essa alteração de carga, atingindo, nesse período, eficiências médias de remoção de DQO total e filtrada de $64\pm18\%$ e $69\pm18\%$, respectivamente. Verifica-se que o reator sempre foi capaz de amortecer as alterações de COV, promovendo incrementos na eficiência média de remoção de DQO para as três fases de operação, o que demonstra o crescimento da biomassa e sua boa aclimatação ao substrato.

Os valores de DBO afluente e efluente ao reator estão apresentados na Tabela 5.1, sendo que as eficiências de remoção obtidas nas três fases de monitoramento foram de $31\pm17\%$, $69\pm7\%$ e $60\pm20\%$.

A relação DQO/DBO, que indica o grau de biodegradabilidade que o resíduo apresenta, foi de 2,3 \pm 0,2; 1,8 \pm 0,2; 2,0 \pm 0,1 para afluente e 2,1 \pm 0,4; 1,8 \pm 0,5; 1,9 \pm 0,3 para efluente do reator, durante as três fases de tratamento, respectivamente.

A maior eficiência de remoção de DQO, quando comparada à de DBO, e a redução dos valores da relação DQO/DBO efluente, obtidas para primeira e última fase do tratamento, indicam, provavelmente, que remoções consideráveis de matéria orgânica se deram também por mecanismos físicos e químicos.

Na avaliação da estabilidade do reator, verificou-se a variação temporal da alcalinidade bicarbonato, concentração de ácidos voláteis totais e pH, conforme mostrado nas Figuras 5.6a, 5.6b e 5.7b.

A complementação inicial de alcalinidade ao sistema foi realizada com calcário calcítico, na proporção de 0,42 g de CaCO₃ adicionado por g de DQO (relação 0,5:1). A partir do 13° dia de operação, passou-se a utilizar o carbonato de sódio, na proporção de 0,18 g de Na₂CO₃ adicionado por g de DQO (relação 0,2:1), que se estendeu até o final do experimento.

Observou-se que os decréscimos na eficiência de remoção de DQO ocorridos durantes as três condições de operação, resultado de variações na COV, CHV e temperatura ambiente, levaram à produção dos ácidos voláteis e consumo da alcalinidade bicarbonato do efluente em relação ao afluente. Contudo, os valores de alcalinidade bicarbonato no efluente mantiveram-se sempre maiores que no afluente, o que indicou, provavelmente, o estabelecimento do equilíbrio entre populações acidogênicas e metanogênicas.



Figura 5.6. Variação da alcalinidade bicarbonato (a) e da concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente do reator com escória de alto-forno (b) em cada fase operacional

A variação da relação entre alcalinidade intermediária (AI), que representa a alcalinidade devida aos ácidos voláteis, e a alcalinidade parcial (AP), equivalente à alcalinidade bicarbonato, está exposta na Figura 5.7a. Os valores médios da relação AI/AP do afluente foram de $1,9\pm0,8$; $2,6\pm0,8$; $1,7\pm0,3$ e de $0,9\pm0,4$; $0,7\pm0,3$; $0,5\pm0,2$ para o efluente do reator, nas respectivas fases de tratamento. Observou-se redução dessa relação no efluente com o aumento da COV, o que indica, mais uma vez, a tendência de equilíbrio do sistema.

Os valores médios de pH afluente e efluente, para cada fase operacional, podem ser visualizados na Tabela 5.1. Nota-se, pela Figura 5.7b, que o reator foi sensível às oscilações do pH afluente, principalmente na segunda fase. A maior flutuação do pH afluente, observada na primeira fase, deve-se à transição entre o uso de calcário e Na₂CO₃. No entanto, a queda do pH ocorrida durante a segunda fase foi conseqüência de um erro no cálculo da quantidade de Na₂CO₃ adicionada, o qual elevou fortemente o pH (pH = 9). Diante disso, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado para redução dos valores de pH próximo àqueles estabelecidos no estudo. Contudo, dado ao grande volume de água residuária no tanque de equalização e a dificuldade de homogeneização, o ácido sulfúrico continuou a reagir e consumir a alcalinidade, reduzindo o pH para valores abaixo de 6.



Figura 5.7. Variação da relação AI/AP (a) e do pH afluente e efluente do reator com escória de alto-forno (b) em cada fase operacional

Nas Figuras 5.8a, 5.8b, 5.9a e 5.9b estão apresentadas a variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), respectivamente.



Figura 5.8. Variação dos sólidos totais (a) e dos sólidos voláteis totais afluente e efluente do reator com escória de alto-forno (b) em cada fase operacional



Figura 5.9. Variação dos sólidos suspensos totais (a) e dos sólidos suspensos voláteis afluente e efluente do reator com escória de alto-forno (b) em cada fase operacional

Durante as três fases, verificou-se baixa remoção de sólidos no sistema, com valores de $2\pm22\%$, $22\pm17\%$, $22\pm13\%$ e $20\pm17\%$, $49\pm13\%$, $47\pm16\%$ para sólidos totais e voláteis, respectivamente.

Em todas as fases foram observados episódios de ocorrência de sólidos suspensos no efluente em concentração maior que no afluente, possivelmente como conseqüência do arraste de biomassa para fora do sistema. As eficiências de remoção de SST e SSV foram de 27±28%, 11±41% e 47±32%, 28±34% para a segunda e terceira fases, respectivamente.

Nota-se, na Tabela 5.1, que nas três fases de operação, os valores de CE efluente foram maiores que o afluente, sendo explicado, principalmente, pela alta concentração de íons bicarbonato presente no efluente. De acordo com MATOS (2004), altos valores de condutividade elétrica indicam elevadas quantidades de substâncias iônicas dissolvidas, sendo que os íons mais frequentemente encontrados são cálcio, magnésio, potássio, sódio, carbonato, bicarbonato, sulfato, entre outros. Com a degradação do material orgânico presente na ARC, muitos íons podem ser liberados para a solução, o que vem a proporcionar aumento na CE.

A variação nas concentrações de fenol afluente e efluente, com suas respectivas eficiências de remoção, estão apresentadas nas Figuras 5.10a e 5.10b. O reator apresentou, nas três fases de operação, eficiências médias de remoção de fenol de $68\pm20\%$, $67\pm23\%$ e $62\pm13\%$, respectivamente.


Figura 5.10. Variação de fenol total afluente e efluente do reator com escória de altoforno (a) e da eficiência de remoção (b) em cada fase operacional

Durante o experimento, foram monitoradas também as concentrações de nutrientes afluente e efluente do reator, conforme pode ser visualizado na Tabela 5.3. As eficiências médias de remoção de nutrientes em cada fase operacional estão apresentadas na Tabela 5.4.

	Ι		II		III	
Variáveis	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
			n	ng L ⁻¹		
N _T	13,7±4,4 ⁽⁶⁾	$13,1\pm11,9^{(6)}$	29,0±13,8 ⁽⁴⁾	$13,2\pm8,8^{(4)}$	$71,2\pm17,6^{(5)}$	$50,3\pm22,8^{(5)}$
P _T	$3,7\pm2,7^{(6)}$	3,0±1,4 ⁽⁶⁾	$3,2\pm0,7^{(4)}$	$1,3\pm0,4^{(4)}$	8,0±2,3 ⁽⁵⁾	5,6±2,0 ⁽⁵⁾
Na	$73\pm52^{(6)}$	72±54 ⁽⁶⁾	$235 \pm 82^{(4)}$	$190{\pm}62^{(4)}$	$705\pm679^{(5)}$	$642 \pm 603^{(5)}$
Κ	72±23 ⁽⁶⁾	58±15 ⁽⁶⁾	$118 \pm 48^{(4)}$	$95 \pm 34^{(4)}$	$401 \pm 207^{(5)}$	$334 \pm 209^{(5)}$

 Tabela 5.3.
 Valores médios dos nutrientes monitorados no afluente e efluente do reator com escória de alto-forno em cada fase operacional

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

				-
Variáveis		Fases		
	1	2	3	
N _T	5±143	55±19	29±22	
P _T	19±31	59±9	30±10	
Na	2±18	19±15	9±22	
Κ	19±26	20±5	17±13	

Tabela 5.4. Eficiência (%) média de remoção de nutrientes pelo reator com escória de alto-forno em cada fase operacional

Como esperado, o reator apresentou baixa eficiência de remoção de nutrientes. As maiores eficiências de remoção de nutrientes foram obtidos na segunda fase, quando as eficiências de remoção de nitrogênio e de fósforo alcançaram valores de 55% e 59%, respectivamente. Tal fato pode ser explicado pela maior remoção de sólidos suspensos voláteis nessa fase, visto que o fósforo e o nitrogênio se apresentam fortemente associados à matéria orgânica.

A relação entre nutrientes e carga orgânica aplicada ao reator, ou seja, relação DQO:N:P, foi de 264:4:1, 750:9:1 e 568:9:1 para as respectivas fases de tratamento.

Na Tabela 5.5 é apresentada a quantidade de biomassa aderida por grama de escória de alto-forno e por volume útil do reator, como também a quantidade total de biomassa presente no reator.

Tabela 5.5. Concentração e massa de biofilme aderido à escória de alto-forno no final da terceira fase de operação

Suporte		ST		SVT			SVT/ST
Suporte	mg g ^{-1 (a)}	g L ^{-1 (b)}	g ^(c)	mg g ^{-1 (a)}	g L ^{-1 (b)}	g ^(c)	
Escória	18,1	45,7	4.322	3,9	9,9	937	0,22

^(a) massa de sólidos por massa de material suporte

^(b) massa de sólidos por volume útil do reator

^(c) massa total de sólidos no reator

Analisando-se os dados apresentados na Tabela 5.5, verifica-se baixa concentração de microrganismos aderidos à escória, devido ao baixo valor da relação SVT/ST encontrado. O baixo valor obtido pode estar relacionado com a saída de material inerte da escória junto com o biofilme durante a sua amostragem.

No final do experimento, foi verificada uma redução de 29,1% no volume útil desse reator, em virtude da acumulação de biomassa, causada pelo aumento na carga

orgânica aplicada com o decorrer do tempo. Nessa fase, a carga orgânica biológica (COB), medida como $[DBO][SVT]^{-1}[dia]^{-1}$, foi de 0,104 kg kg⁻¹ d⁻¹.

5.2.2. Reator operado com espuma de poliuretano como material suporte

Na Tabela 5.6 são mostradas as principais características do afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano, durante as três fases de operação. As eficiências médias de remoção das variáveis monitoradas, em cada fase operacional, estão apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.6. Valores médios das variáveis de monitoramento afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano em cada fase operacional

Variáveis .	Ι		Ι	I	III		
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	
рН	$6,44\pm0,59^{(31)}$	$6,85\pm0,32^{(30)}$	6,55±0,46 ⁽²²⁾	$7,20\pm0,23^{(22)}$	$7,06\pm0,14^{(21)}$	7,67±0,16 ⁽²¹⁾	
CE	$0,66{\pm}0,13^{(29)}$	$0,70\pm0,12^{(28)}$	$1,78\pm0,40^{(21)}$	$1,82\pm0,42^{(21)}$	$3,78{\pm}0,55^{(21)}$	$3,92{\pm}0,52^{(21)}$	
DQO _T	$978 \pm 113^{(16)}$	$415 \pm 135^{(15)}$	$2401{\pm}597^{(13)}$	$649 \pm 189^{(13)}$	4545±511 ⁽¹⁶⁾	$932{\pm}668^{(16)}$	
DQO _F	-	$360 \pm 133^{(15)}$	-	$577 \pm 180^{(13)}$	-	$793 \pm 624^{(16)}$	
DBO	457±78 ⁽⁵⁾	243±96 ⁽⁵⁾	$1.248 \pm 300^{(4)}$	$399 \pm 180^{(4)}$	$2.342 \pm 376^{(5)}$	556±474 ⁽⁵⁾	
AT	$220\pm 88^{(18)}$	$303 \pm 83^{(17)}$	$657 \pm 208^{(12)}$	$817 \pm 244^{(12)}$	$1.531 \pm 194^{(16)}$	$1.999 \pm 294^{(16)}$	
AB	74±63 ⁽¹⁸⁾	$203 \pm 102^{(17)}$	199±165 ⁽¹²⁾	$625 \pm 234^{(12)}$	$575 \pm 98^{(16)}$	$1.638 \pm 320^{(16)}$	
AVT	$300 \pm 88^{(18)}$	$160\pm82^{(17)}$	$969 \pm 177^{(12)}$	$406 \pm 95^{(12)}$	$2.021 \pm 360^{(16)}$	$763 \pm 359^{(16)}$	
ST	$664 \pm 162^{(10)}$	$562 \pm 158^{(10)}$	$2.317 \pm 605^{(10)}$	$1.559 \pm 321^{(10)}$	$4.755{\pm}1.052^{(13)}$	$3.269 \pm 628^{(13)}$	
SVT	$419 \pm 115^{(10)}$	$321 \pm 91^{(10)}$	$1.298{\pm}473^{(10)}$	$565 \pm 95^{(10)}$	$2.525 \pm 627^{(13)}$	$1.008 \pm 395^{(13)}$	
SST	54±39 ⁽³⁾	86±42 ⁽³⁾	124±56 ⁽⁵⁾	61±14 ⁽⁵⁾	215±50 ⁽⁸⁾	75±22 ⁽⁸⁾	
SSV	51±40 ⁽³⁾	73±33 ⁽³⁾	116±51 ⁽⁵⁾	50±20 ⁽⁵⁾	$202 \pm 49^{(8)}$	72±19 ⁽⁸⁾	
Fenol _T	13,0±3,8 ⁽¹⁰⁾	$6,3\pm1,4^{(10)}$	19,7±4,2 ⁽¹²⁾	11,0±2,0 ⁽¹²⁾	42,7±5,3 ⁽¹⁶⁾	23,0±6,2 ⁽¹⁶⁾	

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média $CE = dS m^{-1}$; DQO_T , DQO_F , DBO, ST, $SVT e SST = mg L^{-1}$; AT, $AB = mg L^{-1} de CaCO_3$; $AVT = mg L^{-1} de HAc$; $Fenol_T = mg L^{-1} de Ác$. tânico

Variáveis	Fases					
	1	2	3			
DQO _T	58±14	73±8	80±15			
DQO _F	63±14	76±8	83±14			
DBO	47±18	67±14	77±19			
ST	15±24	33±14	31±13			
SVT	24±22	57±7	60±16			
SST	-	51±27	65±7			
SSV	-	57±13	65±6			
Fenol _T	52±11	44±10	46±15			

Tabela 5.7. Eficiência (%) média de remoção DQO_T, DQO_F, DBO, ST, SVT, SST, SSV e fenol_T, pelo reator com espuma de poliuretano em cada fase operacional

Nas Figuras 5.11a e 5.11b estão apresentadas as variações da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, para afluente não filtrado, efluente não filtrado e efluente filtrado e eficiência na remoção de DQO para amostras filtradas e não filtradas, determinadas durante as três fases de operação do reator constituído de espuma de poliuretano como material suporte.



Figura 5.11. Variação da DQO afluente e efluente (filtrado e não filtrado) do reator com espuma de poliuretano (a) e da eficiência de remoção de DQO para amostras filtradas e não filtradas (b) em cada fase operacional

A carga orgânica volumétrica, com relação à DQO, e o TRH na primeira fase de operação foram, respectivamente, de $0,98\pm0,28$ kg m⁻³ d⁻¹ e $1,07\pm0,27$ d e resultaram em eficiências de remoção de DQO total e filtrada de $58\pm14\%$ e $64\pm14\%$, respectivamente.

Pela análise das Figuras 5.13, 5.14 e 5.15, verifica-se que o desempenho do reator foi influenciado pelas variações na CHV, COV e temperatura ambiente. A variação da vazão durante as três fases de operação do reator com espuma de poliuretano pode ser visualizada na Figura 5.12.



Figura 5.12. Variação da vazão em cada fase de operação do reator com espuma de poliuretano



Figura 5.13. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da CHV aplicada em cada fase de operação do reator com espuma de poliuretano



Figura 5.14. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da COV aplicada em cada fase de operação do reator com espuma de poliuretano



Figura 5.15. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da temperatura média ambiente em cada fase de operação do reator com espuma de poliuretano

O primeiro declínio acentuado na eficiência de remoção de DQO, ocorrido no 24º dia de operação, foi, provavelmente, causado pela redução na temperatura média ambiente, registrada em dias anteriores.

Após se verificar o equilíbrio entre a produção de ácidos voláteis e o consumo de alcalinidade bicarbonato, o reator passou a ser alimentado com COV de 2,40±0,71 kg m⁻³ d⁻¹ e TRH de 1,03±0,17 d (Fase II). As eficiências médias de remoção de DQO total e filtrada obtidas nessa fase foram de 73±8% e 76±8%, respectivamente. Em seguida, a DQO foi aumentada para 4.545±511 mg L⁻¹, equivalente a uma COV

de 4,41±1,11 kg m⁻³ d⁻¹ (Fase III). Diante disso, verificou-se no início dessa fase um desequilíbrio no processo, devido ao efeito conjunto da COV, CHV e temperatura. No entanto, as eficiências médias na remoção de DQO total e filtrada foram, nesse período, de $80\pm15\%$ e $83\pm14\%$, respectivamente. Da mesma forma que observado para o reator com escória de alto-forno, o reator com espuma de poliuretano também foi capaz de amortecer as alterações de carga, tendo sido observado aumento na eficiência média de remoção de DQO nas três fases de operação do sistema.

Os valores de DBO afluente e efluente ao reator estão apresentados na Tabela 5.6, sendo que as eficiências médias de remoção, obtidas nas três fases de monitoramento, foram respectivamente de $47\pm18\%$, $67\pm14\%$ e $77\pm19\%$.

A relação DQO/DBO foi de 2,3 \pm 0,2; 1,8 \pm 0,2; 2,0 \pm 0,1 para afluente e 2,2 \pm 0,7; 1,8 \pm 0,5; 2,2 \pm 0,3 para efluente do reator, durante as três fases, respectivamente. Esses resultados são indicativos de que o efluente ainda apresentava potencial para tratamento biológico, talvez em condições aeradas.

As eficiências de remoção de DQO e DBO ficaram bem próximas. Entretanto, remoções consideráveis de matéria orgânica por meio de mecanismos físicos ou químicos ainda foram observadas. Tal verificação foi confirmada pela redução dos valores da relação DQO/DBO efluente em relação ao afluente, na primeira fase. Já o aumento dessa relação observado na terceira fase deve-se, possivelmente, a uma maior remoção do material orgânico mais lábil.

Os decréscimos na eficiência de remoção de DQO, ocorridas principalmente na terceira fase, proporcionaram a produção de ácidos voláteis e o consumo da alcalinidade bicarbonato efluente, conforme pode ser observado nas Figuras 5.16a e 5.16b. Entretanto, a alcalinidade do meio líquido não deve ser considerada um fator limitante do processo, uma vez que a alcalinidade bicarbonato efluente sempre foi maior do que a observada no afluente, o que indica a estabilidade do sistema, neste quesito.



Figura 5.16. Variação da alcalinidade bicarbonato (a) e da concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano (b) em cada fase operacional

A variação da relação AI/AP durante as fases de operação do reator pode ser visualizada na Figura 5.17a, sendo que os valores médios obtidos foram de 1,9 \pm 0,8; 2,6 \pm 0,8; 1,7 \pm 0,3 para o afluente e 1,0 \pm 0,6; 0,6 \pm 0,1; 0,4 \pm 0,2 para o efluente do reator, nas respectivas fases de tratamento. Observou-se redução nessa relação no efluente com o aumento da COV, o que indica a tendência de equilíbrio do sistema.

Os valores médios de pH afluente e efluente, para cada fase operacional, estão apresentados na Tabela 5.6. Nota-se, pela Figura 5.17b, que apesar das oscilações do pH afluente, o pH efluente se manteve relativamente constante, o que mostra a capacidade de tamponamento do sistema em evitar alterações no pH.



Figura 5.17. Variação da relação AI/AP (a) e do pH afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano (b) em cada fase operacional

A variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) é ilustrada nas Figuras 5.18a, 5.18b, 5.19a e 5.19b, respectivamente.



Figura 5.18. Variação dos sólidos totais (a) e dos sólidos voláteis totais afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano (b) em cada fase operacional



Figura 5.19. Variação dos sólidos suspensos totais (a) e dos sólidos suspensos voláteis afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano (b) em cada fase operacional

Verificou-se baixa remoção de ST, com valores de $15\pm24\%$, $33\pm14\%$, $31\pm13\%$, e aumento na remoção de SVT, com eficiências de $24\pm22\%$, $57\pm7\%$, $60\pm16\%$, nas três fases, respectivamente.

Esse reator apresentou remoções satisfatórias de SST e SSV, com valores, respectivamente de $51\pm27\%$, $65\pm7\%$ e de $57\pm13\%$, $65\pm6\%$, obtidos nas duas últimas fases de operação do sistema.

Observa-se, nas Figuras 5.19a e 5.19b, similaridade entre o comportamento dos SST e dos SSV afluente e efluente dos reatores, apresentando valores bem próximos. Esse fato é justificado pelo baixo valor de sólidos fixos totais (SFT) na ARC utilizada. A ocorrência de sólidos suspensos no efluente em concentração maior que no afluente foi observada principalmente na primeira fase.

Os valores de CE efluente também foram maiores que o afluente devido, principalmente, à presença de maior concentração de espécies iônicas no efluente (sólidos dissolvidos), tais como, potássio, sódio, carbonato e bicarbonato, pelas razões já justificadas anteriormente.

A variação nas concentrações de fenol no afluente e efluente, com suas respectivas eficiências de remoção está mostrada nas Figuras 5.20a e 5.20b. O reator apresentou, nas três fases de operação, eficiência média de remoção de fenol de $52\pm11\%$, $44\pm10\%$ e $46\pm15\%$, respectivamente.



Figura 5.20. Variação de fenol total afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano (a) e da eficiência de remoção (b) em cada fase operacional

Durante o experimento, foram monitoradas também as concentrações de nutrientes no afluente e efluente do reator, conforme pode ser visualizado na Tabela 5.8. As eficiências médias de remoção de nutrientes em cada fase operacional estão apresentadas na Tabela 5.9.

	Ι		Ι	II		Ι				
Variáveis	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente				
	mg L ⁻¹									
N _T	$13,7\pm4,4^{(6)}$	17,8±16,9 ⁽⁶⁾	29,0±13,8 ⁽⁴⁾	29,3±24,8 ⁽⁴⁾	$71,2\pm17,6^{(5)}$	$60,6\pm 33,5^{(5)}$				
P _T	$3,7\pm2,7^{(6)}$	3,5±2,1 ⁽⁶⁾	$3,2\pm0,7^{(4)}$	$1,6\pm0,2^{(4)}$	8,0±2,3 ⁽⁵⁾	7,2±2,3 ⁽⁵⁾				
Na	73±52 ⁽⁶⁾	64±47 ⁽⁶⁾	$235\pm82^{(4)}$	$212\pm71^{(4)}$	$705\pm 679^{(5)}$	626±464 ⁽⁵⁾				
Κ	72±23 ⁽⁶⁾	51±15 ⁽⁶⁾	$118 \pm 48^{(4)}$	$105 \pm 45^{(4)}$	$401 \pm 207^{(5)}$	$388 \pm 209^{(5)}$				

Tabela 5.8. Valores médios dos nutrientes monitorados no afluente e efluente do reator com espuma de poliuretano em cada fase operacional

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

Tabela 5.9. Eficiência (%) média de remoção de nutrientes pelo reator com espuma de poliuretano em cada fase operacional

Variáveis		Fases					
	1	2	3				
N _T	-	-	15±38				
P _T	5±58	50±6	11±30				
Na	12±24	9±6	11±22				
К	29±32	11±9	3±12				

O reator com espuma de poliuretano também apresentou baixa remoção de nutrientes. Entretanto, na segunda fase, a remoção de fósforo atingiu valor médio de 50%. A remoção de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, associados ao material orgânico particulado, pode ser devido à remoção de sólidos suspensos.

O reator foi operado com as mesmas condições nutricionais que o reator com escória de alto-forno, apresentando relação DQO:N:P afluente de 264:4:1, 750:9:1 e 568:9:1, nas três fases de operação, respectivamente.

Na Tabela 5.10 é apresentada a quantidade de biomassa aderida por grama de espuma e por volume útil do reator, bem como a quantidade total de biomassa presente no reator.

Suporte		ST	SVT		SVT/ST		
Suporte	mg g ^{-1 (a)}	g L ^{-1 (b)}	g ^(c)	mg g ^{-1 (a)}	g L ^{-1 (b)}	g ^(c)	
Espuma	2.255	37,0	4.989	1.301	21,4	2.880	0,58

Tabela 5.10. Concentração e massa de biofilme aderido à espuma de poliuretano no final da terceira fase de operação

^(a) massa de sólidos por massa de material suporte

^(b) massa de sólidos por volume útil do reator ^(c) massa total de sólidos no reator

Pela análise da Tabela 5.10, observa-se uma quantidade significativa de sólidos voláteis aderido à espuma, o que pode ser utilizado como indicativo da quantidade de microrganismos presentes no reator.

No final do experimento, verificou-se uma redução de 49,1% no volume útil desse reator, em virtude da acumulação de biomassa pelo aumento da carga orgânica volumétrica com o decorrer do tempo. Nessa fase, a carga orgânica biológica (COB), medida como $[DBO][SVT]^{-1}[dia]^{-1}$, foi de 0,054 kg kg⁻¹ d⁻¹.

5.2.3. Reator operado com brita como material suporte

Na Tabela 5.11 são mostradas as principais características do afluente e efluente do reator com brita, durante as três fases de operação. As eficiências médias de remoção das variáveis monitoradas, em cada fase operacional, estão apresentadas na Tabela 5.12.

Vaniánsia	Ι		Ι	I	III		
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	
рН	$6,44\pm0,59^{(31)}$	$6,81\pm0,37^{(30)}$	$6,55\pm0,46^{(22)}$	7,16±0,28 ⁽²²⁾	$7,06\pm0,14^{(21)}$	$7,72\pm0,21^{(21)}$	
cЕ	$0,66{\pm}0,13^{(29)}$	$0,69{\pm}0,13^{(28)}$	$1,78\pm0,40^{(21)}$	$1,80\pm0,40^{(21)}$	$3,78\pm0,55^{(21)}$	$3,87{\pm}0,50^{(21)}$	
DQO _T	$978 \pm 113^{(16)}$	$572 \pm 165^{(15)}$	$2.401 \pm 597^{(13)}$	$1.095 \pm 373^{(13)}$	$4.545 \pm 511^{(16)}$	$1.261 \pm 884^{(16)}$	
DQO _F	-	$512 \pm 181^{(15)}$	-	$1.005 \pm 368^{(13)}$	-	$1.085 \pm 833^{(16)}$	
DBO	$457 \pm 78^{(5)}$	$307 \pm 91^{(5)}$	$1.248 \pm 300^{(4)}$	546±180 ⁽⁴⁾	$2.342 \pm 376^{(5)}$	$784 \pm 655^{(5)}$	
AT	$220\pm 88^{(18)}$	$279 \pm 100^{(17)}$	$657 \pm 208^{(12)}$	792±239 ⁽¹²⁾	$1.531 \pm 194^{(16)}$	$1.935 \pm 276^{(16)}$	
AB	74±63 ⁽¹⁸⁾	$160 \pm 110^{(17)}$	$199 \pm 165^{(12)}$	$516 \pm 196^{(12)}$	$575\pm98^{(16)}$	$1.508 \pm 338^{(16)}$	
AVT	$300 \pm 88^{(18)}$	$215\pm80^{(17)}$	$969 \pm 177^{(12)}$	$578 \pm 195^{(12)}$	$2.021 \pm 360^{(16)}$	$897{\pm}458^{(16)}$	
ST	$664 \pm 162^{(10)}$	$554 \pm 93^{(10)}$	$2.317{\pm}605^{(10)}$	$1.688 \pm 425^{(10)}$	$4.755{\pm}1.052^{(13)}$	$3.284{\pm}745^{(13)}$	
SVT	$419 \pm 115^{(10)}$	$311 \pm 86^{(10)}$	$1.298{\pm}473^{(10)}$	$697 \pm 184^{(10)}$	$2.525 \pm 627^{(13)}$	$1.130\pm557^{(13)}$	
SST	54±39 ⁽³⁾	$60 \pm 47^{(3)}$	124±56 ⁽⁵⁾	70±32 ⁽⁵⁾	215±50 ⁽⁸⁾	$123\pm39^{(8)}$	
SSV	51±40 ⁽³⁾	55±44 ⁽³⁾	116±51 ⁽⁵⁾	54±26 ⁽⁵⁾	$202 \pm 49^{(8)}$	$107 \pm 34^{(8)}$	
Fenol _T	$13,0\pm 3,8^{(10)}$	8,3±4,6 ⁽¹⁰⁾	19,7±4,2 ⁽¹²⁾	$12,6\pm 2,7^{(12)}$	42,7±5,3 ⁽¹⁶⁾	$24,0\pm6,9^{(16)}$	

Tabela 5.11. Valores médios das variáveis de monitoramento afluente e efluente do reator com brita em cada fase operacional

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média $CE = dS m^{-1}$; DQO_T , DQO_F , DBO, ST, $SVT e SST = mg L^{-1}$; AT, $AB = mg L^{-1} de CaCO_3$; $AVT = mg L^{-1} de HAc$; $Fenol_T = mg L^{-1} de Ác$. tânico

Variávais	Fases					
	1	2	3			
DQO _T	42±17	54±16	72±19			
DQO _F	48±19	58±15	76±18			
DBO	33±17	56±12	67±27			
ST	17±14	27±18	31±16			
SVT	26±20	46±14	55±22			
SST	-	44±22	43±15			
SSV	-	54±27	47±12			
Fenol _T	36±35	36±14	44±16			

Tabela 5.12. Eficiência (%) média de remoção DQO_T, DQO_F, DBO, ST, SVT, SST, SSV e fenol_T, pelo reator com brita em cada fase operacional

Nas Figuras 5.21a e 5.21b são ilustradas as variações da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, para afluente não filtrado, efluente não filtrado e efluente filtrado e eficiência na remoção de DQO para amostras filtradas e não filtradas, determinadas durante as três fases de operação do reator constituído de brita como material suporte.



Figura 5.21. Variação da DQO afluente e efluente (filtrado e não filtrado) do reator com brita (a) e da eficiência de remoção de DQO para amostras filtradas e não filtradas (b) em cada fase operacional

O reator utilizando brita como material suporte iniciou sua operação com COV de 0.81 ± 0.22 kg m⁻³ d⁻¹ de DQO e TRH de 1.26 ± 0.38 d, obtendo-se, nessa fase, eficiência média de remoção de DQO total e filtrada de $42\pm17\%$ e $48\pm19\%$, respectivamente.

Observa-se nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25, que o reator preenchido com brita foi muito sensível às oscilações de CHV, COV e temperatura ambiente, apresentando grande instabilidade na remoção de DQO. A variação da vazão durante as três fases de operação do reator com brita pode ser visualizada na Figura 5.22.



Figura 5.22. Variação da vazão em cada fase de operação do reator com brita



Figura 5.23. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da CHV aplicada em cada fase de operação do reator com brita



Figura 5.24. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da COV aplicada em cada fase de operação do reator com brita



Figura 5.25. Variação da eficiência de remoção de DQO em função da temperatura média ambiente em cada fase de operação do reator com brita

No início do tratamento, incrementos na remoção de DQO foram verificados, porém o aumento inesperado da CHV para 1,51 m³ m⁻³ d⁻¹, ocorrido no 54° dia de operação, abalou o processo e a eficiência caiu para 25%.

Na segunda fase, o reator foi operado com COV de $1,67\pm0,57$ kg m⁻³ d⁻¹ e TRH de $1,58\pm0,51$ d. As eficiências médias de remoção de DQO total e filtrada atingidas nesse período foram de $54\pm16\%$ e $58\pm15\%$, respectivamente. Apesar da instabilidade apresentada pelo reator na remoção de DQO, a concentração de AVT efluente sempre se manteve menor que a afluente, assim como a AB efluente foi sempre maior que a afluente (Figuras 5.26a e 5.26b). Tal fato levou ao aumento da

DQO para $4.545\pm511 \text{ mg L}^{-1}$, equivalente a uma COV de $3,35\pm1,23 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. As eficiências de remoção de DQO total e filtrada obtidas foram de $72\pm19\%$ e $76\pm18\%$, respectivamente.

A última fase foi marcada por grandes oscilações no desempenho do reator, resultado da maior COV e CHV aplicadas, associadas às baixas temperaturas no ambiente.

Os valores de DBO afluente e efluente do reator estão apresentados na Tabela 5.11, sendo que as eficiências de remoção obtidas nas três fases de operação foram de $33\pm17\%$, $56\pm12\%$ e $67\pm27\%$. A relação DQO/DBO foi de $2,3\pm0,2$; $1,8\pm0,2$; $2,0\pm0,1$ para afluente e $2,3\pm0,7$; $2,0\pm0,4$; $2,4\pm0,7$ para efluente do reator, durante as três fases de tratamento, respectivamente.

Verifica-se pelos valores da relação DQO/DBO, que houve um acréscimo na relação efluente nas duas últimas fases, o que indicou, provavelmente, melhor remoção de matéria orgânica biodegradável em relação ao material inerte.

A variação da alcalinidade bicarbonato e concentração de ácidos voláteis totais podem ser visualizadas nas Figuras 5.26a e 5.26b. Os decréscimos na eficiência de remoção de DQO, verificadas, principalmente, nas duas últimas fases, levaram ao aumento na concentração de ácidos voláteis e redução na alcalinidade bicarbonato do efluente, em relação ao afluente.



Figura 5.26. Variação da alcalinidade bicarbonato (a) e da concentração de ácidos voláteis totais afluente e efluente do reator com brita (b) em cada fase operacional

A variação da relação AI/AP pode ser visualizada na Figura 5.27a, sendo que os valores médios foram de 1,9 \pm 0,8; 2,6 \pm 0,8; 1,7 \pm 0,3 para afluente e 1,9 \pm 1,7; 0,8 \pm 0,2; 0,4 \pm 0,2 para efluente do reator nas respectivas fases de tratamento.

Os valores médios de pH do afluente e do efluente, para cada fase operacional, estão apresentados na Tabela 5.11. Nota-se na Figura 5.27b que o reator utilizando brita como suporte foi susceptível as variações do pH afluente.



Figura 5.27. Variação da relação AI/AP (a) e do pH afluente e efluente do reator com brita (b) em cada fase operacional

As Figuras 5.28a, 5.28b, 5.29a e 5.29b exibem a variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), respectivamente.



Figura 5.28. Variação dos sólidos totais (a) e dos sólidos voláteis totais afluente e efluente do reator com brita (b) em cada fase operacional



Figura 5.29. Variação dos sólidos suspensos totais (a) e dos sólidos suspensos voláteis afluente e efluente do reator com brita (b) em cada fase operacional

Esse reator também apresentou baixa remoção de ST, com eficiências médias de 17±14%, 27±18%, 31±16% e maior remoção de SVT com eficiências de 26±20%, 46±14%, 55±22% , para as respectivas fases de tratamento.

O reator com brita, da mesma forma que o de espuma, apresentou remoções satisfatórias de SST e SSV, com valores de $44\pm22\%$, $43\pm15\%$ e $54\pm27\%$, $47\pm12\%$, para as duas últimas fases de operação, respectivamente.

O baixo valor de sólidos fixos presentes no afluente e efluente desse reator justificam a similaridade apresentada no comportamento dos SST e SSV. A ocorrência de sólidos suspensos no efluente em concentração maior que no afluente foi observada com maior freqüência durante a primeira fase.

Os valores de CE efluente também foram maiores que os medidos no afluente, o que é devido, principalmente, à presença de substâncias iônicas dissolvidas no efluente, conforme discutido para os outros reatores.

A variação nas concentrações de fenol total no afluente e efluente, com suas respectivas eficiências de remoção estão mostradas nas Figuras 5.30a e 5.30b. O reator anaeróbio tendo brita gnáissica como material suporte apresentou, nas três fases de operação, eficiências de remoção de fenol de 36±35%, 36±14% e 44±16%, respectivamente. Embora esse reator tenha apresentado menores eficiências na remoção desse constituinte, incrementos na eficiência remoção são observados com o aumento da concentração de fenol aplicada. Isso pode ser um indicativo de maior adaptação dos microrganismos às condições de toxicidade proporcionada por essa substância.



Figura 5.30. Variação de fenol total afluente e efluente do reator com brita (a) e da eficiência de remoção (b) em cada fase operacional

Durante o experimento, foram monitoradas também as concentrações de nutrientes no afluente e efluente do reator, conforme pode ser visualizado na Tabela 5.13. As eficiências médias de remoção de nutrientes em cada fase operacional estão apresentadas na Tabela 5.14.

		Ι		II		I		
Variáveis	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente		
mg L ⁻¹								
N _T	$13,7\pm4,4^{(6)}$	$14,8\pm14,2^{(6)}$	29,0±13,8 ⁽⁴⁾	$22,3\pm10,4^{(4)}$	$71,2\pm17,6^{(5)}$	$47,3\pm22,5^{(5)}$		
P _T	$3,7\pm2,7^{(6)}$	$2,6\pm1,8^{(6)}$	$3,2\pm0,7^{(4)}$	$1,5\pm0,7^{(4)}$	8,0±2,3 ⁽⁵⁾	$6,7\pm2,5^{(5)}$		
Na	73±52 ⁽⁶⁾	69±51 ⁽⁶⁾	$235\pm82^{(4)}$	$194 \pm 62^{(4)}$	705±679 ⁽⁵⁾	$612 \pm 408^{(5)}$		
Κ	72±23 ⁽⁶⁾	56±13 ⁽⁶⁾	$118 \pm 48^{(4)}$	96±39 ⁽⁴⁾	$401 \pm 207^{(5)}$	379±188 ⁽⁵⁾		

Tabela 5.13. Valores médios dos nutrientes monitorados no afluente e efluente do reator com brita em cada fase operacional

(a) Em parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

Variáveis		Fases		
	1	2	3	
N _T	-	23±23	34±18	
P _T	29±35	52±17	16±15	
Na	5±21	18±3	13±29	
Κ	23±28	18±6	5±16	

Tabela 5.14. Eficiência (%) média de remoção de nutrientes pelo reator com brita em cada fase operacional

O reator contendo brita gnáissica como material suporte também apresentou remoção insatisfatória de nutrientes. Entretanto, na segunda fase, a remoção de fósforo atingiu valor médio de 52%, provavelmente, devido à maior remoção de sólidos suspensos obtida nessa fase, já que grande parte do fósforo contido na ARC encontra-se ligado ao material orgânico.

Os três reatores foram monitorados sob as mesmas condições nutricionais, com relação DQO:N:P afluente de 264:4:1, 750:9:1 e 568:9:1, nas três fases de operação, respectivamente.

Na Tabela 5.15 é apresentada a quantidade de biomassa aderida por g de brita e por volume útil do reator, como também a quantidade total de biomassa presente nessa unidade.

Tabela 5.15. Concentração e massa de biofilme aderido à brita no final da terceira fase de operação

Suporte	ST			SVT			SVT/ST
Superior	mg g ^{-1 (a)}	g L ^{-1 (b)}	g ^(c)	mg g ^{-1 (a)}	(a) $g L^{-1}(b)$	g ^(c)	
Brita	10,7	32,2	2.895	3,7	11,1	1.002	0,35

^(a) massa de sólidos por massa de material suporte ^(b) massa de sólidos por volume útil do reator

^(c) massa total de sólidos no reator

Como verificado para o reator com escória de alto-forno, nota-se baixa concentração de microrganismos aderidos à brita, devido ao baixo valor da relação SVT/ST encontrado, o que provavelmente pode estar relacionado com a saída de material inerte da brita junto com o biofilme durante a sua amostragem.

No final do experimento, foi verificada uma redução de 28,4% no volume útil desse reator, em virtude da acumulação de biomassa, devida ao aumento da carga orgânica com o decorrer do tempo. Nessa fase, a carga orgânica biológica (COB), medida como [DBO][SVT]⁻¹[dia]⁻¹, foi de 0,098 kg kg⁻¹ d⁻¹.

5.2.4. Comparação entre os reatores anaeróbios de leito fixo utilizados no tratamento da ARC

Durante todo período experimental, os reatores foram submetidos às mesmas concentrações de matéria orgânica (DQO e DBO), sólidos (ST e SST), condições nutricionais (N, P, K e Na), além de estarem sujeitos às mesmas variações da temperatura ambiente. Entretanto, em decorrência da grande oscilação observada na vazão (Q), não foi possível manter as mesmas condições operacionais, tais como COV, TRH, CHV e v, nos três reatores. Tal fato ficou comprovado pelo coeficiente de variação relativamente alto e pela existência de diferenças significativas entre essas variáveis de operação dos reatores, conforme evidenciado pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade, apresentado na Tabela 5.16.

As causas dessas variações estão relacionadas com a alimentação do reator por gravidade e à dificuldade em se ajustar a pequena vazão imposta ao sistema com utilização de válvulas de gaveta, o que resultou em vazões instáveis. Além disso, o aumento na resistência ao escoamento do líquido, provocado pelo crescimento do biofilme com o decorrer do tempo de operação dos reatores, foi outro obstáculo observado.

Observou-se que não houve diferença significativa entre a média do reator que teve a escória de alto-forno e o que teve a brita gnáissica como materiais suporte, o que indica que esses reatores estiveram sujeitos a condições operacionais similares. Já o reator que teve a espuma como material suporte apresentou condições operacionais diferenciadas em relação aos demais reatores.

Em relação às fases, verificou-se similaridade entre a fase 1 e a 2, para as variáveis Q, TRH, CHV e v. No entanto, a COV foi diferenciada em todas as fases, como não poderia deixar de ser, já que foi imposição dos tratamentos.

Nas Tabelas 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 estão apresentados os valores médios das variáveis: vazão (Q), carga orgânica volumétrica (COV), tempo de residência

hidráulica (TRH), carga hidráulica volumétrica (CHV), velocidade de escoamento (v), demanda química de oxigênio total e filtrada (DQO_T e DQO_F), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), fenol total, alcalinidade total (AT), alcalinidade bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV).

Reator/Fase	Q	COV	TRH	CHV	v
Escória	0,0509 b	1,8516 b	1,4182 a	0,7587 b	0,5291 b
Espuma	0,0686 a	2,5921 a	1,0631 b	0,9998 a	0,7128 a
Brita	0,0499 b	1,9450 b	1,4437 a	0,7745 b	0,5182 b
Fase 1	0,0617 a	0,8650 c	1,1720 b	0,9248 a	0,6416 a
Fase 2	0,0533 b	1,8794 b	1,3841 a	0,7968 b	0,5542 b
Fase 3	0,0543 b	3,6443 a	1,3688 a	0,8114 b	0,5643 b

Tabela 5.16. Valores médios das variáveis Q, COV, TRH, CHV e *v*, dos respectivos reatores e fases

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey

Tabela 5.17. Valores médios das variáveis DQO_T, DQO_F, DBO e fenol_T, do efluente dos reatores nas três fases operacionais

Reator/Fase	DQO _T	DQO _F	DBO	Fenol _T
Escória	1.035 a	917 a	-	8,7 b
Espuma	663 b	575 b	-	13,6 a
Brita	968 a	860 a	-	15,0 a
Fase 1	500 c	445 c	290 b	6,3 c
Fase 2	893 b	805 b	440 b	10,0 b
Fase 3	1.273 a	1.102 a	764 a	21,0 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey

Reator/Fase	AT	AB	AVT	рН
Escória	1.130 a	-	649 a	7,69 a
Espuma	1.041 ab	-	446 b	7,23 b
Brita	1.003 b	-	560 ab	7,22 b
Fase 1	321 c	205 c	206 c	7,06 c
Fase 2	852 b	597 b	536 b	7,31 b
Fase 3	2.001 a	1566 a	914 a	7,77 a

Tabela 5.18. Valores médios das variáveis AT, AB, AVT e pH, do efluente dos reatores nas três fases operacionais

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey

Tabela 5.19. Valores médios das variáveis ST, SVT, SST e SSV, do efluente dos reatores nas três fases operacionais

Reator/Fase	ST	SVT	SST	SSV
Escória	2.067 a	-	131,6 a	97,4 a
Espuma	1.835 a	-	63,7 b	58,0 b
Brita	1.792 a	-	85,5 b	73,4 ab
Fase 1	589 c	323 c	77,2 b	65,8 b
Fase 2	1.682 b	643 b	73,7 b	55,2 b
Fase 3	3.422 a	1.160 a	129,9 a	107,9 a

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey

Na comparação do comportamento dos diferentes reatores, constatou-se uma melhora no desempenho com o aumento da concentração de matéria orgânica afluente de 1.000 para 5.000 mg L⁻¹ de DQO e TRH em torno de 1,3 dias. Entretanto, a capacidade limite dos reatores na assimilação de concentrações de DQO superiores a 5.000 mg L⁻¹ não foi avaliada, devido ao esgotamento da ARC armazenada. Esse melhor desempenho apresentado pelos reatores foi, provavelmente, devido ao método usado para impor os choques de carga orgânica, o qual permitiu uma pré-adaptação da biomassa aos maiores valores de DQO.

SÁNCHEZ et al. (2005), tratando água residuária da suinocultura em reatores anaeróbios de leito fixo com fluxo descendente, verificaram melhoria no desempenho dos reatores com o aumento na carga orgânica afluente de 2.000 para 8.000 mg L^{-1} de DQO, para um TRH de 1 e 2 dias. Porém, as eficiências foram

reduzidas com as cargas afluentes variando de 8.000 a 12.000 mg L⁻¹ de DQO. Esses autores também constataram que, com a aplicação de baixas concentrações de DQO afluente (2.000 mg L⁻¹ de DQO) em baixo TRH (1 dia), o desempenho do sistema diminuiu, devido à redução da taxa de transferência de massa, em vista da redução no gradiente de concentração entre o líquido e o biofilme.

A COV, CHV e a temperatura ambiente foram as principais variáveis de influência no desempenho dos reatores durante todo período experimental do presente estudo.

Verificou-se que um aumento na carga orgânica afluente aos reatores determinou um acréscimo na relação AI/AP, mostrando que a produção de ácidos voláteis totais aumentou com o aumento das cargas orgânicas afluentes, o que contribuiu para reduzir a eficiência do processo em certas amostragens ao longo do período experimental.

Conforme HUANG & JIH (1997), o aumento na carga hidráulica leva à redução na capacidade do biofilme microbiano em absorver o material orgânico solúvel e suspenso, devido ao aumento no número de Reynolds, tornando o regime cada vez mais turbulento. Tal fato possivelmente colaborou para o aumento da DQO e de outros poluentes no efluente, os quais não foram degradados a tempo dentro do reator, implicando na redução da eficiência de suas remoções.

O tratamento anaeróbio, sob baixas temperaturas no ambiente, conduz à redução na taxa de utilização do substrato e, conseqüentemente, ao acúmulo de material orgânico residual e de produtos intermediários, tais como os ácidos voláteis, no interior do reator (NDON & DAGUE, 1997). Entretanto, apesar da temperatura ambiente ter variado de 6,4°C a 32,9°C, com valor médio de 17,2±2,3°C, verificou-se adaptação das bactérias às condições psicrofílicas do meio, tendo em vista que houve incremento com o tempo, na remoção de DQO pelos reatores, durante as três fases de tratamento.

Notou-se, também, que o acúmulo de ácidos voláteis foi uma resposta típica dos reatores durante a sobrecarga orgânica e durante repentinas variações na carga orgânica, carga hidráulica e temperatura ambiente. De acordo com LEITÃO et al. (2006), sob condições de estresse, podem ocorrer mudanças das vias metabólicas para uma rota menos favorável, resultando em mudança entre a razão de produtores

de ácidos voláteis (população acidogênica e acetogênica) e consumidores (metanogênicas, bactérias redutoras de sulfato e nitrogênio).

Durante choques de carga hidráulica e carga orgânica num reator de leito fluidizado utilizado no tratamento de água residuária sintética da fabricação de sorvete, BORJA & BANKS (1995) reportaram decréscimo no pH (de 7,1 para 6,6) e na alcalinidade, assim como o aumento nos ácidos voláteis e na DQO efluente. Entretanto, esses efeitos foram menos pronunciados no caso de alteração brusca (choque) de carga orgânica.

Apesar desses inconvenientes, o desempenho dos reatores foi satisfatório, sendo que esses apresentaram uma redução na concentração de AVT após o aumento da carga orgânica aplicada, com geração adequada de alcalinidade bicarbonato. Nessas condições, os valores de pH efluente aos reatores permaneceram na faixa de 6,5 a 8,2, a qual é reportada como adequada para processos anaeróbios (SPEECE, 1996).

Verifica-se na Tabela 5.18 que o reator com escória de alto-forno gerou um efluente com maior valor de pH, diferenciando-o estatisticamente dos outros reatores. Esse fato pode estar relacionado com os constituintes neutralizantes presentes na escória, tais como compostos de cálcio e magnésio de caráter alcalino, o que resultou num poder de neutralização (PN), ou seja, capacidade desse material em neutralizar ácidos, de 74,6%.

A relação AI/AP (usada para medir a estabilidade do processo) obtida nos três reatores foi superior ao limite de 0,3, sugerido por RIPLEY et al. (1986) como favorável para o processo e sem riscos de acidificação. Contudo, o equilíbrio ente as populações acidogênicas e metanogênicas foi observado, devido aos menores valores de AVT efluente em relação ao afluente nos reatores. Assim, verifica-se que os dados obtidos de todas variáveis (AVT, AB, pH e AI/AP) em conjunto, foram indicativos de estabilidade dos reatores, nas três condições avaliadas.

Conforme NDON & DAGUE (1997), um reator anaeróbio pode ser considerado estável quando apresentar pequena ou nenhuma redução na eficiência do sistema em função das mudanças nas variáveis ambientais (temperatura, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, amônia, sulfato, nutrientes, metais traços e traços de compostos orgânicos) e variáveis operacionais (TRH, CHV e COV).

Pela análise dos dados, nota-se que o reator contendo espuma de poliuretano como material suporte foi mais resistente às alterações (choques) de carga orgânica e hidráulica, o que resultou em maior estabilidade operacional do sistema, bem como numa maior remoção, em valores médios, de DQO, tanto para amostras filtradas como não filtradas, além das menores concentrações efluentes de ácidos voláteis totais e maiores de alcalinidade bicarbonato.

A maior resistência e capacidade de recuperação às alterações (choques) de carga, apresentadas pelo reator que continha espuma como material suporte, foi atribuída à maior retenção de biomassa, em termos de SVT, nas matrizes de espuma (Tabelas 5.5, 5.10 e 5.15), o que permitiu que o biofilme ficasse inativo, temporariamente, durante o período de distúrbio, recuperando sua atividade assim que as condições favoráveis foram restabelecidas (CHUA et al., 1997).

A concentração de biomassa retida nesse reator, na forma de SVT, variaram de 882 a 1627 mg g⁻¹ de espuma, com valor médio de 1.301 mg g⁻¹. Esses valores ficaram próximos aos obtidos por RIBEIRO et al. (2005), que variaram de 1.520 a 1.690 mg g⁻¹ de espuma, em experimentos utilizando substratos com apenas uma fonte de carbono (extrato de carne, glicose, amido ou óleo de soja), enquanto que um valor de 2.070 mg g⁻¹ de espuma foi obtido com o uso de substrato complexo (mistura dos anteriores).

A maior quantidade de biopartículas aderidas à espuma está relacionada com sua maior porosidade, pois quanto maior a área disponível para a colonização microbiana, maior a capacidade de retenção da biomassa e, consequentemente, melhor o desempenho dos reatores. Segundo ZAIAT et al. (1997), esse tipo de meio suporte é capaz de promover condições ambientais ideais para a ocorrência de relações sintróficas envolvendo uma ampla variedade de espécies, resultando em ótima utilização do substrato primário e produtos intermediários.

Pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade (Tabela 5.17), foi verificado que os reatores que utilizaram escória de alto-forno e brita gnáissica como material suporte apresentaram efluentes com concentrações de DQO total e filtrada similares, diferentes das obtidas no reator que continha espuma de poliuretano como material suporte. Entretanto, em relação ao desempenho, observou-se que o reator que continha a brita foi mais eficiente que o reator de escória na remoção de DQO, durante a terceira fase de operação do sistema. Esse fato é comprovado pelos baixos

valores da relação AI/AP obtidos no reator contendo brita gnáissica, o que garantiu o balanço entre os produtores e os consumidores de ácidos voláteis. Também foi verificada maior massa de microrganismos nesse reator, contabilizada como SVT, na terceira fase de operação do sistema, o que contribui para melhorar seu desempenho.

A concentração de matéria orgânica, na forma de DQO, em amostras filtradas e não filtradas foi semelhante, tendo sido obtidos valores muito próximos para essas variáveis, indicando que a quase totalidade da DQO na ARC era proveniente de material dissolvido. Isso explica a diminuição relativa da quantidade de material particulado, principalmente nos efluentes dos reatores preenchidos com espuma e brita, os quais se mostraram estatisticamente semelhantes (Tabela 5.19).

A perda de sólidos, observada no efluente do reator preenchido com escória de alto-forno, pode ser justificada, provavelmente, pela lavagem de biomassa, em razão de variações repentinas de carga hidráulica e pela pequena decantação de sólidos sob baixa temperatura, dado que a viscosidade do fluido mantém-se alta, o que acarreta menor velocidade de sedimentação da biomassa produzida, especialmente de microrganismos com crescimento suspenso (NDON & DAGUE, 1997).

A maior remoção de sólidos suspensos totais apresentada pelos reatores tendo espuma e brita gnáissica como materiais suporte, pode estar associada à solubilização dos sólidos por microrganismos em suspensão e à sedimentação e adsorção desses sólidos na superfície do biofilme (SÁNCHEZ et al., 2005).

Observou-se que a condutividade elétrica no efluente manteve-se sempre acima dos valores determinados para o afluente, provavelmente, em função da lixiviação de sais do material filtrante, o que proporcionou aumento da sua concentração no efluente.

Com relação aos compostos fenólicos, as eficiências de remoção apresentadas pelos reatores estão, possivelmente, associadas à degradação anaeróbia dessas substâncias. VEERESH et al. (2005), afirmaram que co-substratos, tais como glicose (presente na ARC), sacarose, ácidos voláteis e metanol, na presença de fenóis em águas residuárias, mantêm a fase metanogênica ativa e a biomassa aclimatada, provocando a hidrogenação, fissão e fragmentação do anel fenólico. Assim, a conversão de fenol para benzoato é o primeiro passo para que a degradação anaeróbia desse constituinte. O benzoato é, então, desaromatizado (hidrogenação),

85

formando o ciclohexano, sendo a estrutura do anel rompida para formar heptanoato (fissura do anel). O heptanoato após fragmentação é, então, degradado resultando no acetato (precursor de metano).

Observam-se, nos dados apresentados na Tabela 5.17, que o reator contendo escória como material suporte gerou efluentes com menores concentrações dessa substância, estatisticamente diferentes das obtidas nos outros reatores. A maior remoção de compostos fenólicos durante o tratamento da ARC no reator preenchido com escória de alto-forno deve-se, provavelmente, à composição química do material suporte. A alumina (Al₂O₃) contida neste material apresenta potencial de adsorção de compostos fenólicos, conforme relatado por ADAK & PAL (2006).

Acredita-se também, que tanto a variação do pH do substrato quanto as cargas de superfície da escória foram fatores que influenciaram na adsorção de compostos fenólicos por esse material. Entretanto estudos mais aprofundados, como isotermas de adsorção, não foram realizadas para verificar esse fato. MILHOME et al. (2006) cita que em baixos valores de pH (muito menor que pKa), compostos fenólicos são adsorvidos em sua forma molecular (C_6H_5OH), porém, quando o valor de pH aumenta (maior que pKa), a fração aniônica do fenol ($C_6H_5O^-$) predomina, e sua adsorção diminui.

Uma considerável remoção de nitrogênio foi observada principalmente nos reatores em que a escória de alto-forno e a brita gnáissica foram utilizadas como materiais suporte, provavelmente devido a sua incorporação à biomassa em crescimento.

A remoção observada de fósforo nos reatores se deve a processos de absorção pelos microrganismos, sedimentação, adsorção ao material e precipitação que ocorrem no sistema (REDDY & D'ANGELO, 1997).

SPEECE (1996) considerou uma relação de 500:5:1 (DQO:N:P) como suficiente para atender às necessidades por macronutrientes pelos microrganismos anaeróbios. Como essa relação afluente aos reatores foi de 264:4:1, 750:9:1 e 568:9:1, respectivamente para as fases, 1, 2 e 3, conclui-se que os reatores operaram com folga em relação ao suprimento de nitrogênio. Porém, nas duas últimas fases, houve déficit de fósforo. Esse desequilíbrio nutricional pode ter levado à formação de material polimérico extracelular, conforme pode ser observado nos exames microscópicos efetuados nas amostras coletadas do material suporte. Sabe-se que, em

86

condições operacionais desfavoráveis, a produção de polímeros extracelulares pode ser associada a uma provável estratégia de sobrevivência adotada pelos microrganismos (RIBEIRO et al., 2005).

As eficiências na remoção de Na e K pelos reatores foram relativamente baixas. Entretanto, verificou-se maior remoção de K no reator preenchido com escória de alto-forno. Essa remoção deve-se, provavelmente, à maior ocupação dos sítios de troca da escória com o K solúvel no afluente, visto que, em altas concentrações, esse cátion é capaz de deslocar o Ca e o Mg adsorvidos à fração sólida do meio. Assim, para que isso pudesse ser confirmado, foi realizada, ao final do experimento, uma quantificação da concentração de Ca+Mg em solução, obtendo valores de 4 mmol_c L⁻¹ no afluente e de 7,39; 4,87 e 5,39 mmol_c L⁻¹, respectivamente, nos efluentes dos reatores preenchidos com escória, espuma e brita, , justificando a maior retenção de K pelo reator que continha escória de alto-forno como material suporte.

FERNANDEZ & FORSTER (1994) avaliaram o efeito inibitório do potássio na digestão mesofílica e termofílica de águas residuárias do café, em estudos de batelada e em filtro anaeróbio operados continuamente. Os estudos em batelada mostraram que, em concentrações em torno de 400 mg L⁻¹, o potássio teve impacto significativo no processo de digestão, tanto na faixa mesofílica quanto na faixa termofílica. O efeito foi apreciavelmente maior em maiores temperaturas. O estudo de fluxo contínuo mostrou que o cálcio poderia agir efetivamente como antagonista desta inibição. Entretanto, o desempenho dos filtros termofílicos não foi tão bom quanto os mesofílicos.

5.3. Avaliação cinética e microbiológica dos reatores

5.3.1. Perfis de concentração ao longo da altura dos reatores

Após o estabelecimento de condições de equilíbrio nos reatores, como já descrito no capítulo Material e Métodos, foram determinados perfis de DQO filtrada, compostos fenólicos, AB, AVT, ST, SVT e SSV ao longo da altura de cada reator. Nas Figuras 5.31 a 5.39 estão representados estes perfis, obtidos nas três fases de operação dos reatores anaeróbios de leito fixo.



Figura 5.31. Perfis de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo escória de alto-forno como material suporte, durante a primeira fase de operação do sistema



Figura 5.32. Perfis de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo escória de alto-forno como material suporte, durante a segunda fase de operação do sistema



Figura 5.33. Perfís de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo escória de alto-forno como material suporte, durante a terceira fase de operação do sistema



Figura 5.34. Perfis de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo espuma de poliuretano como material suporte, durante a primeira fase de operação do sistema



Figura 5.35. Perfis de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo espuma de poliuretano como material suporte, durante a segunda fase de operação do sistema


Figura 5.36. Perfis de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo espuma de poliuretano como material suporte, durante a terceira fase de operação do sistema



Figura 5.37. Perfis de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo brita gnáissica como material suporte, durante a primeira fase de operação do sistema



Figura 5.38. Perfis de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo brita gnáissica como material suporte, durante a segunda fase de operação do sistema



Figura 5.39. Perfís de DQO_F, AVT, AB, fenol_T, ST, SVT e SSV ao longo da altura do reator contendo brita gnáissica como material suporte, durante a terceira fase de operação do sistema

Os perfis de DQO obtidos no reator preenchido com espuma de poliuretano como material suporte, durante as três fases de operação do sistema, apresentaram gradual decréscimo de valores ao longo da altura do reator. Os perfis nos demais reatores apresentaram comportamento diferente, apresentando declínio acentuado nos valores medidos já no primeiro ponto de amostragem. As maiores remoções de DQO alcançadas logo na entrada dos reatores preenchidos com escória de alto-forno e com brita gnáissica indicam que a biomassa mais ativa estava concentrada nessa região de entrada desses reatores.

Pela análise dos perfis, verificou-se que os valores de DQO efluente (obtidas em h=1,45 m) foram maiores que aquelas obtidas em alguns pontos intermediários ao longo da altura dos reatores, exceto, para aquele preenchido com espuma de poliuretano (Figura 5.37a e 5.38a). Esses resultados podem ser indicativos da formação de caminhos preferenciais nos reatores, embora também possam estar associadas aos fenômenos da dispersão (gradiente axial que se forma, naturalmente, no escoamento) e difusão (gradiente de concentração) no líquido (ZAIAT et al., 1997). A formação de caminhos preferenciais pode ter ocorrido nas bordas da seção transversal do reator tubular (na interface parede/meio suporte) local onde ocorre o efeito "parede" de maior velocidade de deslocamento do líquido em virtude da maior macroporosidade formada. Verificou-se, na terceira fase de operação do sistema, diminuição gradual da DQO ao longo da altura do reator preenchido com brita gnáissica. Essa mudança no comportamento do perfil de DQO deve-se, provavelmente, à perda de lodo ocorrida no final da segunda fase, devida ao rompimento da tubulação de entrada de afluente no reator. Essa perda possivelmente eliminou o lodo excedente, ocasionando uma distribuição mais uniforme dos microrganismos (SSV) ao longo da altura desse reator.

A presença de bancos de lodo junto com o meio suporte é um obstáculo à mistura, o que proporciona a deposição de grande quantidade de sólidos suspensos na parte inferior do reator, onde a mistura, em decorrência da formação de bolhas de gás, é pobre. Além disso, os microrganismos anaeróbios não estão uniformemente distribuídos ao longo da altura do reator, o que resulta em reduzida eficiência de remoção de DQO na parte superior do mesmo (YU et al., 2006).

A predominância de atividade acidogênica no primeiro segmento dos reatores é claramente demonstrada pelo excesso de ácidos voláteis gerados nesta região, o qual foi gradualmente consumido ao longo da altura dos reatores (Figuras 5.31b, 5.33b, 5.35b, 5.36b, 5.37b e 5.39b).

Verificou-se a existência de correlação entre os perfis de DQO e de fenol total (Tabela 5.20), o que indica, provavelmente, que o fenol foi degradado por via anaeróbia.

Reator	Fases				
	1	2	3		
Escória	0,923	0,989	0,984		
Espuma	0,716	0,959	0,964		
Brita	0,849	0,931	0,993		

Tabela 5.20. Resumo do coeficiente de correlação entre DQO e compostos fenólicos, obtido para os reatores com escória, espuma e brita, nas três fases de operação

Os baixos valores observados na primeira fase de operação podem estar relacionados com a presença de outros compostos, diferentes de fenol, resultantes da biodegradação incompleta desse poluente (GONZÁLEZ et al., 2001), em virtude do início do processo de aclimatação.

5.3.2. Obtenção dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos aparentes foram obtidos dos perfis de DQO filtrada ao longo da altura do reator. A equação 4.5 foi ajustada com base na média dos valores dos perfis em duplicata obtidos em cada fase operacional. Na Figura 5.40 estão ilustrados os perfis de DQO contendo o ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais.

Na Tabela 5.21 estão apresentados os valores da constante cinética de primeira ordem que representa o consumo de matéria orgânica na forma de DQO e as concentrações residuais para cada reator nas diferentes condições estudadas.

Observa-se, na Tabela 5.21, tendência de redução nos valores do coeficiente cinético aparente obtidos para o reator preenchido com escória, durante as três fases de operação do sistema. Isso se deve, provavelmente, à limitação no metabolismo

dos microrganismos em virtude da diminuição na disponibilidade de substrato ou à presença de compostos recalcitrantes, tais como os fenólicos.

Esperava-se que o reator com espuma apresentasse maior coeficiente cinético aparente de primeira ordem para degradação da matéria orgânica, visto que esse parâmetro é diretamente proporcional ao desempenho do reator, ou seja, quanto maior k^{ap}, maior será a velocidade de reação e, consequentemente, mais eficiente será o reator. Entretanto, esse fato não foi verificado, possivelmente, devido aos bancos de lodo formados nos reatores preenchidos com escória de alto-forno e brita gnáissica, que influenciaram na velocidade de realização de coleta de amostras nos primeiros pontos ao longo da altura desses reatores, devido aos entupimentos ocorridos nas torneiras de coleta de amostras, também pode ter influenciado no ajuste do modelo.

O modelo cinético de primeira ordem não se ajustou aos dados experimentais obtidos para o reator com brita gnáissica, na primeira e na segunda fase de operação do sistema. Entretanto, para os demais reatores e nas três fases de operação do sistema, os valores de R^2 (Tabela 5.21) obtidos confirmaram que o modelo cinético de primeira ordem foi capaz de descrever o comportamento dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente, quando utilizados no tratamento de águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro.

Reatores		Parâmetros				
		\mathbf{k}^{ap}	C _R	\mathbf{R}^2		
	1	0,3558	222,43	0,9856		
Escória	2	0,1660	596,49	0,9874		
	3	0,1569	1.102,35	0,9815		
	1	0,0854	352,17	0,9699		
Espuma	2	0,0795	83,30	0,9846		
	3	0,1666	482,46	0,9952		
	1	-	-	-		
Brita	2	-	-	-		
	3	0,1867	508,78	0,9993		

Tabela 5.21. Valores obtidos pelo modelo ajustado aos dados experimentais



Figura 5.40. Ajuste dos perfis obtidos para o reator operando com escória na fase 1 (a), fase 2 (b), fase 3 (c); com espuma na fase 1 (d), fase 2 (e), fase 3 (f) e com brita na fase 3 (g)

5.3.3. Exames Microscópicos

Ao final de cada fase de operação do sistema, foram coletadas amostras das biopartículas acumuladas no material suporte para que fossem efetuadas observações microscópicas. Torna-se importante ressaltar que as amostras de biofilme, analisadas nas duas primeiras fases, foram coletadas apenas na parte superior do reator (topo), dada a dificuldade para amostragem de material. Já na terceira fase, as amostras foram coletadas em diferentes pontos do reator, tais como, base, meio e topo. Nas Figuras 5.41 a 5.49, está apresentada a diversidade morfológica dos microrganismos presentes na biomassa imobilizada nos diferentes materiais suporte, durante as três fases de operação do sistema.

Em todas as condições, bacilos, cocos, filamentos e morfologias semelhantes a Methanosaeta foram observados no material suporte dos três reatores. Entretanto, verificou-se que microrganismos na forma de bacilos não fluorescentes, com extremidades arredondadas, semelhantes ao gênero Methanosaeta sp., foram encontrados com maior freqüência em todas as condições avaliadas nos reatores. Além dessas morfologias, foi verificada a presença, nos reatores em que foi utilizada a escória e a brita como material suporte, na terceira fase de operação do sistema, de células semelhantes ao gênero Methanosarcina sp., evidenciando-se a disposição cúbica, característica dos cocos formando sarcina. Tal fato pode ser possivelmente justificado pelas maiores eficiências na remoção de fenol proporcionadas por esses reatores, o que poderia vir a reduzir o efeito tóxico dos intermediários da degradação dessa substância sobre as arqueas metanogênicas. As características das arqueas metanogênicas e as propriedades químicas da escória e da brita são outros fatores que podem estar relacionados com a presença de Methanosarcina sp. nesses materiais suporte. A presença de íons metálicos, tal como o ferro, na composição da escória, favorece o metabolismo microbiano, ativando a metanogênese (GOURARI & ACHKARI-BEGDOURI, 1997).

A produção de polímeros extracelulares no início da colonização foi um importante fator para acelerar o processo de colonização nos materiais suporte, uma vez que muitas das morfologias observadas estavam fixadas diretamente na superfície dos materiais. Contudo, a formação de polímeros observada nas demais

102

fases de operação dos reatores indica, provavelmente, que o crescimento das culturas microbianas pode ter sido afetado por um desequilíbrio nutricional no meio.

Outros fatores como a biodisponibilidade de metais traços podem interferir na cinética de crescimento pois, na ausência de concentrações adequadas desses metais, a *Methanosaeta* se sobressai (BUZZINI et al., 2006; SPEECE, 1996), o que justifica maior freqüência desse gênero nos reatores.

O baixo número de células semelhantes a *Methanosarcina* detectadas pela microscopia pode também estar relacionado com uma baixa concentração de acetato no meio. A *Methanosaeta* sp. tem uma maior afinidade por acetato e alta taxa de crescimento, tendo esse como fonte de carbono, comparado a *Methanosarcina* (URRUTIA at al., 1999), o que possivelmente poderia explicar a predominância de *Methanosaeta* em baixas concentrações de acetato.

Diante disso, verifica-se que as condições ambientais e de operação dos reatores aparentemente favoreceram o crescimento e permanência de *Methanosaeta* em relação ao gênero *Methanosarcina*. Segundo BORGES (2003), a presença de espécies acetoclásticas e hidrogenotróficas indica o equilíbrio na comunidade metanogênica dentro do consórcio microbiológico responsável pela digestão anaeróbia.

FANG et al. (1996) relataram a presença de arqueas *Methanosaeta*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter* em reator UASB, quando utilizado no tratamento de águas residuárias com concentração de fenol de até 1.260 mg L^{-1} .

DWYER et al. (1986) observaram a predominância de três tipos de microrganismos em um reator de células imobilizadas utilizado para degradar fenol (concentrações de 10 a 2.000 mg L⁻¹ na água residuária): *Methanosaeta*, organismos hidrogenotróficos fluorescentes e células ovóides oxidadoras de fenol.

Nas Tabelas 5.22, 5.23 e 5.24 estão apresentadas a freqüência e as diferenças nas morfologias microbianas observadas no biofilme aderido aos materiais suporte utilizados em cada reator, durante a terceira fase de operação do sistema.

Verificou-se também a presença de bacilos curvos semelhantes às redutoras de sulfato nos reatores, que, na ausência desses, fermentam a matéria orgânica e produzem ácidos voláteis.

No final do experimento, com o objetivo de verificar se houve competição pelo substrato disponível entre as arqueas metanogênicas e as redutoras de sulfato,

foi realizada a análise de sulfato na ARC bruta. A concentração de sulfato obtida para concentração de DQO de 14.857 mg L⁻¹ foi de 509 mg L⁻¹, com relação DQO/sulfato de 29,2. Essa relação é considerada insuficiente para que as bactérias redutoras de sulfato pudessem competir com as metanogênicas. CHOI & RIM (1991) citaram que as bactérias redutoras de sulfato podem tornar-se organismos predominantes caso a relação DQO/sulfato na água residuária esteja entre 0,6 e 1,7.

Visto que o reator com espuma de poliuretano apresentou melhor desempenho operacional, principalmente no que se refere à remoção de matéria orgânica, era esperada uma maior variedade de morfologias presentes nesse suporte. Entretanto, a escória de alto-forno, mesmo apresentando um menor desempenho em relação à espuma, permitiu uma variedade maior de morfologias. A explicação para o menor desempenho desse reator está associada à menor quantidade de biomassa aderida, em termos de SVT, presente no reator, como já discutido anteriormente. Sendo assim, a menor quantidade de biomassa observada na escória permite concluir que esse material não apresentou condições favoráveis para o desenvolvimento de um consórcio microbiano estável em altas concentrações. Em outras palavras, utilizando a escória como material suporte, consegue-se grande variedade de morfologias microbianas adequadas para o tratamento anaeróbio, porém em baixas concentrações. GARCIA (2005) verificou comportamento semelhante utilizando a espuma de poliuretano e o polietileno como materiais suporte no tratamento de esgoto sanitário.



Figura 5.41. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura, referentes às amostras de material suporte coletado no reator preenchido com escória de alto-forno, ao final da primeira fase de operação do sistema. [Notação: (a) formação de polímeros extracelulares com estruturas semelhantes à *Methanosaeta* e cocos; (b) *Methanosaeta*; (c) bacilos e cocos; (d) estrutura da escória com presença de bacilos]



Figura 5.42. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura, referentes às amostras de material suporte coletado no reator preenchido com escória de alto-forno, ao final da segunda fase de operação do sistema. [Notação: (a) polímeros extracelulares junto com filamentos; (b) filamentos; (c) filamentos e *Methanosaeta*; (d) bacilos, cocos e filamentos]





Figura 5.43. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica de contraste de fase, referentes às amostras de material suporte coletado no reator preenchido com escória de altoforno, ao final da terceira fase de operação do sistema. [Notação: (a) *Methanosaeta*; (b) provavelmente *Methanosarcina* e *Methanosaeta*; (c) filamentos, *Methanosaeta e Methanosarcina*; (d) e (e) provavelmente *Methanosarcina*, filamentos e *Methanosaeta*; (f) *Methanosarcinas*, bacilos ovalados e filamentos; (g) filamentos; (h) provavelmente *Methanosarcinas* e filamentos; (i) *Methanosaeta*; (j) cocos e bacilos; (k) bacilos, filamentos e cocos; (l) *Methanosaeta*]

Tabela 5.22. (Caracteriza	ição n	norfológica	da biomas	ssa	presente	e no r	eato	or preench	ido
С	com escór	ia de	alto-forno,	durante	a t	terceira	fase	de	operação	do
S	sistema									

Morfologias	Pontos do reator					
	Base	Meio	Торо			
Bacilos	+	++	++			
Bacilos curvos	-	-	+++			
Cocos	++	++	++			
Filamento	++++	++++	+++			
Cocobacilos	++	+++	++++			
Sarcinas	-	++	-			
Methanosaeta sp.	+++	++	+++			
Methanosarcina sp.	-	++	-			

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados



Figura 5.44. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura, referentes às amostras de material suporte coletado no reator preenchido com espuma, ao final da primeira fase de operação do sistema. [Notação: (a) visualização da espuma; (b) *Methanosaeta* e cocos; (c) e (d) filamentos]



Figura 5.45. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura, referentes às amostras de material suporte coletadas no reator preenchido com espuma, ao final da segunda fase de operação do sistema. [Notação: (a) filamentos, bacilos e cocos; (b) filamentos, bacilos curvos e cocos; (c) filamentos, bacilos curvos e cocos; (d) filamentos]





Figura 5.46. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica de contraste de fase, referentes às amostras de material suporte coletadas no reator preenchido com espuma, ao final da terceira fase de operação do sistema. [Notação: (a) e (b) *Methanosaeta*; (c) bacilos curvos, cocos, *Methanosaeta* e filamentos; (d) filamentos, bacilos curvos e bacilos; (e) cocos, bacilos e bacilos curvos; (f) bacilo; (g) *Methanosaeta*, bacilos e cocos; (h) *Methanosaeta*, bacilos, cocos e filamentos]

Morfologias	Pontos do reator				
	Base	Meio	Торо		
Bacilos	+	+	+		
Bacilos curvos	-	-	+		
Cocos	++++	-	+		
Filamento	+++	++++	+++		
Cocobacilos	+	++			
Sarcinas	-	-	++		
Methanosaeta sp.	++	+++	++++		

Tabela 5.23. Caracterização morfológica da biomassa presente no reator preenchido com espuma de poliuretano, durante a terceira fase de operação do sistema

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados



Figura 5.47. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura, referentes às amostras de material suporte coletadas no reator preenchido com brita gnáissica, ao final da primeira fase. [Notação: (a) visualização da superfície da brita com o início da formação de polímeros extracelulares; (b) polímeros extracelulares; (c) bacilos; (d) bacilos, cocos e filamentos]



Figura 5.48. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura, referentes às amostras de material suporte coletadas no reator preenchido com brita, ao final da segunda fase de operação do sistema. [Notação: (a) bacilos, cocos e filamentos; (b) *Methanosaeta*; (c) biofilme desenvolvido; (d) filamentos]





Figura 5.49. Observações morfológicas, sob microscopia eletrônica de varredura, referentes às amostras do material suporte coletado no reator preenchido com brita, ao final da terceira fase de operação do sistema. [Notação: (a) e (b) filamentos e *Methanosaeta*; (c) bacilos curvos, bacilos e *Methanosaeta*; (d) *Methanosaeta* e provavelmente *Methanosaeta*; (e) bacilos ovalados e *Methanosaeta*; (f) e (h) *Methanosaeta*; (g) bacilos; (i) cocos, bacilos e *Methanosaeta*; (j) *Methanosaeta*, bacilos, cocos e filamentos]

Morfologias	Pontos do reator				
	Base	Meio	Торо		
Bacilos	+++	++	++		
Bacilos curvos	+++	-	-		
Cocos	++	+++	+++		
Filamento	++++	+++	+++		
Cocobacilos	++	++++	++++		
Sarcinas	-	-	+		
Methanosaeta sp.	+	++	+		

Tabela 5.24. Caracterização morfológica da biomassa presente no reator preenchido com brita durante a terceira fase de operação do sistema

(++++) predominantes; (+++) freqüentes; (++) pouco freqüentes; (+) raros; (-) não foram observados

6. CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados obtidos durante a operação dos reatores, podem-se tirar as seguintes conclusões:

- Mesmo sendo operados como unidades isoladas, em condições de baixa temperatura ambiente e com grande oscilação na carga hidráulica e orgânica, os reatores anaeróbios utilizados nesse trabalho mantiveram-se relativamente estáveis, apresentando equilíbrio entre os produtores e consumidores de ácidos voláteis, com produção adequada de alcalinidade bicarbonato.
- Os incrementos obtidos na eficiência média de remoção de DQO durante as condições operacionais e a manutenção do pH no efluente acima de 6,5 também confirmaram a estabilidade dos reatores.
- Quanto maior a alteração na carga orgânica afluente, até valores de DQO de 5.000 mg L⁻¹, maior a capacidade demonstrada pelos reatores de assimilação das alterações no meio, não sendo possível verificar a máxima capacidade do reator.
- Dentre os três materiais suportes utilizados, a espuma de poliuretano foi a que promoveu melhor adesão da biomassa, apresentando concentração média de SVT de 1.301 mg g⁻¹ de espuma.
- O reator com suporte de espuma de poliuretano apresentou melhor desempenho do que os reatores com escória e brita, tanto na partida quanto no equilíbrio do processo.
- Os baixos valores da relação AI/AP e maior quantidade de biomassa, na forma de SVT, durante a terceira fase, foram fatores que contribuíram

para melhorar o desempenho do reator contendo brita gnáissica como material suporte.

- Os reatores que tiveram a espuma e a brita gnáissica como materiais suporte apresentaram maiores remoções de sólidos suspensos totais e voláteis, com menor perda de sólidos no efluente.
- O reator preenchido com escória de alto-forno gerou efluentes com menores concentrações de compostos fenólicos, apresentando eficiências médias de remoção nas três condições operacionais de 68%, 67% e 62%, respectivamente.
- À medida que se aumentou a concentração de matéria orgânica afluente aos reatores verificou-se o desenvolvimento e crescimento do biofilme aderido, com uma grande diversidade morfológica.
- O modelo cinético de primeira ordem com concentração residual foi o que melhor descreveu a cinética de degradação da matéria orgânica dos reatores.
- Com base na análise de desempenho, a espuma de poliuretano foi considerada como o melhor material dentre os testados para ser usada em reatores anaeróbios no tratamento da ARC.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.969**: Tanques Sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997, 60p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.937**: Agregados - Determinação da absorção e da massa específica de agregado graúdo. Rio de Janeiro, 1987, 6p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.219**: Agregados - Determinação do teor de materiais pulverulentos. Rio de Janeiro, 1982, 2p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7251**: Agregado em estado solto - Determinação da massa unitária. Rio de Janeiro, 1982, 3p.

ADAK, A.; PAL, A. Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 256-262, 2006.

ALVES, M. M. S. **Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo**. 1998. 353 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 1998.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington D. C., 1995.

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R.; ALÉM SOBRINHO, P.; CHERNICHARO, C. A. L.; NOUR, E. A. Filtros Anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999a. p. 139-154.

ANDRADE NETO, C. O.; PEREIRA, M. G.; SANTOS, H. R.; MELO, H. N. S. Filtros anaeróbios de fluxo descendente afogados, com diferentes enchimentos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, Rio de Janeiro, 1999. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1999b. p. 27 - 36.

ANNACHHATRE, A. P. Anaerobic treatment of industrial wastewaters. **Resources**, **Conservation And Recycling**, v. 16, p.161-166, 1996.

BAE, B.; AUTENRIETH, R. L.; BONNER, J. S. Kinetics of multiple phenolic compounds degradation with a mixed culture in a continuous-flow reactor. **Water Environment Research**, v. 67, p. 215-223, 1995.

BELLO-MENDOZA, R.; CASTILLO-RIVERA, M. F. Start-up of an anaerobic hybrid UASB/filter reactor treating wastewater from a coffee processing plant. **Anaerobe**, v. 4, p.219-225, 1998.

BOLAÑOS, M. L. R.; VARESCHE, M. B. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Phenol degradation in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactor under mesophilic conditions. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 167-174, 2001.

BORGES, A. C. Influência da estratégia de alimentação no desempenho do reator anaeróbio em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada. 2003. 184p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), Brasil, 2003.

BORJA, R.; BANKS, C. J. Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. **Journal of Biotechnology**, v. 39, n. 3, p. 251-259, 1995.

BRANDÃO, V. S.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, M. A.; FONTES, M. P. F. Tratamento de águas residuárias de suinocultura utilizando-se filtros orgânicos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 4, n. 3, p.327-333, 2000.

BREITENBUCHER, K.; SIEGL, M.; KNUPFER, A.; RADKE, M. Open-pore sintered glass as a high-efficiency support media in bioreactors: New results and long-term experiences achieved in high-rate anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, v. 22, n.2, p. 25-32,1990.

BUZZINI, A. P; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B; PIRES, E. C. Evaluation of the microbial diversity in an UASB reactor treating wastewater from an unbleached pulp plant. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 168-176, 2006.

CAMPOS, C. M. M. **Physical aspects affecting granulation in UASB Reactors**. 1990. 425 p. Thesis (PhD) - Universidade de Newcastle upon Tyne, Newcastle, England, 1990.

CAMPOS, J. R (ed). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 464 p. (Projeto PROSAB).

CARVALHO, E. H. **Filtros Biológicos Anaeróbios: conceitos básicos, projeto e desenvolvimento**. 1994. 280p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), Brasil, 1994.

CHAIPRASERT, P.; SUVAJITTANONT, W.; SURARAKSAC, B.; TANTICHAROEND, M.; BHUMIRATANA, S. Nylon fibers as supporting media in anaerobic hybrid reactors: it's effects on system's performance and microbial distribution. **Water Research**, v. 37, p. 4605-4612, 2003.

CHALFOUN, S. M.; CARVALHO, V. L. Efeito de microrganismos na qualidade da bebida do café. Informe Agropecuário, Belo Horizonte-MG, v. 18, p. 21-26, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 1997. 246 p.

CHIANG, C. F.; DAGUE, R. R. Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors. **Water Environmental Research**, v. 64, n. 2, p.141-149, 1992.

CHOI, E.; RIM, J. M. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. **Water Science and Technology**, v. 23, p. 1259-1264,1991.

CHUA, H.; HU, W. F.; YU, P. H. F.; CHEUNG, M. W. L. Responses of an anaerobic fixed-film reactor to hydraulic shock loadings. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 79-83, 1997.

COLLINS, G.; WOODS, A.; MCHUGH, S.; CARTON, M.; O'FLAHERTY, V. Microbial community structure and methanogenic activity during start-up of psychrophilic anaerobic digesters treating synthetic industrial wastewaters. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 46, p. 159-170, 2003.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Cafés do Brasil, safra 2006/2007, terceiro levantamento.** Disponível em < http://www.conab.gov.br >. Acessado em 01 de dezembro de 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**, capítulo IV, Art. 34.

COSTERTON, J. W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. E.; KORBER, D. R.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Microbial biofilms. **Annuary Review of Microbiology**, v. 49, p. 711-745, 1995.

COUTO, L. C. C.; FIGUEIREDO, R. F. Filtro anaeróbio com bambu para tratamento de esgotos domésticos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 23, La Habana, Cuba, 1993. **Anales...** La Habana: AIDIS, 1993. v.2, p. 329-340.

DELGADO, E. A.; BAROIS, I. Lombricompostaje de la pulpa de café em México. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTRY, 3, Londrina, 2000. **Proceedings...** Londrina: UFPR, IAPAR, IERD, 2000, p.335-343. DINSDALE, R. M; HAWKES, F. R.; HAWKESI, D. L. Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. **Water Research**, v. 31, n. 1, p. 163-169, 1997.

DWYER, D. F.; KRUMME, M. L.; BOYD, S. A.; TIEDJE, J. M. Kinetics of phenol biodegradation by na immobilized methanogenic consortium. **Applied Environmental Microbiology**, v. 52, p. 345-351,1986.

FANG, H. H. P.; CHEN, T.; LI, Y.Y.; CHUI, H. K. Degradation of phenol in wastewater in na upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Water Research**, v. 30, 1353-1360, 1996.

FERNANDEZ, N.; FORSTER, C. F. The anaerobic digestion of a simulated coffee waste using thermophilic and mesophilic upflow filters. **Trans IchemE**, v. 72, Part B, p. 15-20, 1994.

FERNANDEZ, N.; FORSTER C. F. A comparative examination of the start-up of a mesophilic and a thermophilic anaerobic filter treating a synthetic coffee waste. La **Revista Technica**, In press, 1993.

FIGUEIREDO, R. F.; FILHO, B. C.; NOUR, E. A. A.; SANTOS, V. F. Tratamento de um efluente industrial pelo processo do filtro anaeróbio. **Revista BIO**, ano II, n. 2, p. 63-65, 1990.

FOLIN, O.; DENIS, W. On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 239-243, 1912.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: VIÑHAS, M.; SOUBES, M.; BORZACCONI, L.; MUXI, L. (eds). TALLER Y SEMINÁRIO LATINO AMERICANO - TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUALES, 3, Montevideo, 1994. **Anales...** Montevideo, Uruguay, 1994, p.97-123.

FORESTI, E. **Efeito da concentração inicial do substrato no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo**. 1987. 157p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), Brasil, 1987

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A. C.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 29-52.

FYNN, G. H.; WHITMORE, T. N. Retention of methanogens in colonized reticulades polyurethane foam biomass support particle. **Biotechnology Letters**, v. 6, p. 81-86, 1984.

GARCIA, M. L. Avaliação do material suporte no desempenho do reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais aplicado ao tratamento de esgoto sanitário. 2005. 68p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (SP), Brasil, 2005.

GIJZEN, H. J.; SCHOENMAKERS, T. J. M.; CAERTELING, C. G. M.; VOGELS, G. D. Anaerobic degradation of papermill sludge in a two-phase digester containing rumen microorganisms and colonized polyurethane foam. **Biotechnology Letters**, v. 10, p. 61-66, 1988.

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: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1, v.2. Poços de Caldas, 2000. Anais... Brasília: EMBRAPA CAFÈ, 2000, p.1020-1023.

GONZÁLEZ, G.; HERRERA, G.; GARCIA, MA. T.; PEÑA, M. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidezed bed bioreator with cells of Pseudomonas putida. **Bioresource Technology**, v. 80, p.137-142, 2001.

GOURARI, S.; ACHKARI-BEGDOURI, A. Use of baked clay media as biomass supports for anaerobic filters. **Applied Clay Science**, v. 12, p. 365-375, 1997.

HENZE, M.; HARREMÖES, P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - a literature review. **Water. Science and Technology**, v. 15, p. 1-101, 1983.

HUANG, J.; JIH, C. Deep-Biofilm kinetics of substrate utilization in anaerobic filters. **Water Research**, v. 31, n. 9, p. 2309–2317, 1997.

HUYSMAN, P.; VAN MEENEN, P.; VAN ASSCHE, P.; VERSTRAETE, W. Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors. **Biotechnology Letters**, v. 5, p. 643-648, 1983.

JENKINSON, H. J.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Biofilms a here to stay. **Trends in Microbiology**, v. 9, n. 1, p. 9-10, 2001.

JORDÃO, E. P.; ÁVILA, R. O.; VOLSCHAN JUNIOR, I.; AZEVEDO, J. P. S. Desempenho de filtros anaeróbios segundo diferentes meios suporte e alturas de percolação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, Campo Grande, MS, 2005. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2005. CD-ROM.

KATO, M. T.; ANDRADE NETO, C. O.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. Configurações de Reatores Anaeróbios. In: CAMPOS, J. R.. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 53-99. KAWASC, M.; NOMURA, T.; NAJIMA, T. Anaerobic fixed bed reactor with a porous ceramic carrier. **Water Science. and Techno**logy, v. 21, n. 4-5, p. 77-86, 1989.

LEITÃO, R. C.; VAN HAANDEL, A. C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: **A review. Bioresource Technology**, v. 97, p. 1105-1118, 2006.

LEITE, C. A. M.; SILVA, O. M. A demanda de cafés especiais. In: ZAMBOLIM, L. (ed.). **Café: produtividade, qualidade e sustentabilidade**. Viçosa, MG: UFV, 2000, p.50-74.

LETTINGA, G. Psychrophilic anaerobic treatment of low strength wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 39, p. 203-210,1999.

LETTINGA, G. Anaerobic treatment of very low strength and cold industrial and domestic wastewaters. In: VIÑHAS, M.; SOUBES, M.; BORZACCONI, L.; MUXI, L. (eds). TALLER Y SEMINÁRIO LATINO AMERICANO-TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUALES, 3, Montevideo, 1994. Anales... Montevideo, Uruguay, 1994, p. 155-168.

LETTINGA, G., REBAC, S., ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wasterwater treatment. **Trends Biotechnology**, v. 19, n. 9, p. 363-370, 2001.

LO MONACO, P. A.; GARCIA, G. O.; MATOS, A. T. Caracterização da água residuária da lavagem e despolpa dos frutos dos cafeeiros Arábica e Conilon. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 3, 2003, Porto Seguro, BA. **Anais...** Porto Seguro, BA: EMBRPA CAFÉ, 2003, CD-ROM.

LO MONACO, 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, 2002.

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: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33, São Pedro, SP, 2004. **Anais...** Campinas, SP: FEAGRI/UNICAMP; EMBRAPA Informática Agropecuária, 2004. CD-ROM.

MATOS, A. T. Manejo e tratamento de resíduos agroindustriais. Viçosa: Associação dos Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais, 2004, 69p. (apostila didática).

MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos e líquidos da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro**. Engenharia na Agricultura. Boletim técnico, Viçosa: UFV, 2003. 68p.

MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A.; SILVA, J. S. Tratamento de águas residuárias. In: SILVA, J. S. (ed.). Secagem e armazenagem de produtos agrícolas -Tecnologia e custos. Viçosa: JARD, UFV, CBP&D-Café, 2001. 162 p.

MATOS, A. T.; PINTO, A. B.; BORGES, J. D. Caracterização das águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro e possibilidades de seu uso na fertirrigação. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTRY, 3, Londrina, 2000. **Proceedings...** Londrina: UFPR, IAPAR, IRD, 2000. p. 395-396.

MBURU, J. K.; THUO, J. T.; R. C. MARDER. The characterization of coffee waste water from coffee processing factories in Kenya. **Kenya Coffee**, v. 59, n. 690, p. 1757-1761, 1994.

MCHUGH, S.; CARTON, M.; COLLINS, G.; O'FLAHERTY, V. Reactor performance and microbial community dynamics during anaerobic biological treatment of wastewater at 16–37°C. **FEMS Microbiology. Ecology**, v. 48, p. 369-378, 2004.

MILHOME M. A. L.; RIBEIRO, J. P.; NASCIMENTO, R. F. Remoção de fenol de efluentes industriais por adsorção com quitina e quitosana. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 8., Fortaleza, 2006. Anais... Rio de Janeiro: ABES/ANDIS, 2006. II-035. 9p. CD-ROM.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (2004). Portaria GM nº518 de 2004.

NDON, U. J.; DAGUE, R. R. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2455-2466, 1997.

NIKOLAEVA, S.; SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; WEILAND, P.; MILÁN, Z. Treatment of piggery waste by anaerobic fixed bed reactor and zeolite bed filter in a tropical climate: a pilot scale study. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 405-409, 2002.

NOUR, E. A. A.; CORAUCCI FILHO, B; FIGUEIREDO, R. F.; STEFANUTTI, R.; CAMARGO, S. A. R. Tratamento de esgoto sanitário por filtro anaeróbio utilizando o bambu como meio suporte. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo** - Coletânea de artigos técnicos. São Carlos: ABES, 2000, v. 1, p. 210-231.

ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via "gelcasting" em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001.

PASSIG, F. H. **Estudo do desenvolvimento do biofilme e dos grânulos formados no filtro biológico anaeróbio**. 1997. 128p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), Brasil,1997. PATEL, P.; PATEL, C.; MADAMWAR, D. Anaerobic upflow fixed-film bioreactor for biomethanation of salty cheese whey. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 76, p. 193-201, 1999.

PEREIRA NETO, J. T. Tratamento, reciclagem e impacto ambiental de dejetos agrícolas e agroindustriais. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE AGRICULTURA E MEIO AMBIENTE, Viçosa, 1992. **Anais...** Viçosa: UFV, 1992, p.61-74.

PESSOA, C. A.; VILLELA, C. H. C. **Filtros biológicos aeróbios**. Exposição sobre filtros biológicos aeróbios. São Carlos: UFSC, 1992. 21p.

PICANÇO, A. P.; VALLERO, M. V. G.; GIANOTTI, E. P.; ZAIAT, M.; BLUNDI, C. E. Influence of porosity and composition of supports on the methanogenic biofilm characteristics developed in a fixed bed anaerobic reactor. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 197-204, 2001.

PINTO, J. D. S.; CHERNICHARO, C. A. L. Escória de alto-forno: uma nova alternativa de meio suporte para filtros anaeróbios. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 3., Gramado, 1996. Anais... Rio de Janeiro: ABES/ANDIS, 1996. I-006. 10p.

RAJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 135-156, 2000.

RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; CAMARGO, E. F. M.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 305-412, 2001.

REDDY, K. R.; D'ANGELO, E. M. Biogeochemical indicators to evaluate polluant removal efficiency in constructed wetlands. **Water Science Technology**, v. 35, n.5, p.1-10, 1997.

RIBEIRO, R.; FERNANDES, B. S.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Degradação de BTX em reator anaeróbio horizontal de leito fixo sob condições desnitrificantes. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES, 14., Florianópolis, 2003. **Anais...** Florianópolis: FEESC/UFSC, 2003. CD-ROM.

RIBEIRO, R.; VARESCHE, M.B.A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Influence of the carbon source on the anaerobic biomass adhesion on polyurethane foam matrices. **Journal of Environmental Management**, v. 74, p. 187-194, 2005.

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

RODRIGUES, K. A. **Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética.** 2006. 145p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), Brasil, 2006.

RODRIGUES, K. A.; MARINHO, G. ZAIAT, M.; SANTAELLA, S. T. Tratamento biológico de água residuária sintética com fenol por uso de fungos em reator com meio suporte de espuma de poliuretano. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 8., Fortaleza, 2006. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES/ANDIS, 2006. II-038. 9p. CD-ROM.

RUIZ, I.; VEIGA, M. C.; SANTIAGO, P.; BLÁZQUEZ, R. Treatment of slaughterhouse wastewater in a UASB reactor and an anaerobic filter. **Bioresource Technology**, v. 60, p. 251-258, 1997.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; REYES, O.; CRUZ, M.; COLMENAREJO, M. F. Treatment of sewage water from tourist areas by anaerobic fixed bed reactor. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.13, p.315-318, 1997.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Effect of influent substrate concentration and hydraulic retention time on the performance of down-flow anaerobic fixed bed reactors treating piggery wastewater in a tropical climate. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 817-829, 2005.

SÁNCHEZ, E.; WEILAND, P.; TRAVIESO, L. Effect of the organic volumetric loading rate on soluble COD removal in downflow anaerobic fixed bed reactors. **Bioresource Technology**, v. 47, p. 173-176, 1994.

SANCINETTI, G. P.; SILVA, E. L.; MARTINELLI, F. R.; VARESCHE, M. B. A. Degradação de Fenol em Reator Anaeróbio Operado em Batelada. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES, 14., Florianópolis, 2003. **Anais...** Florianópolis: FEESC/UFSC, 2003. CD-ROM.

SHOW, K. Y.; TAY, J. H. Influence of support media on biomass growth and retention in anaerobic filters. **Water Research**., v. 33, n. 6, p. 1471-1481, 1999.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. Nashville: Archae Press, 1996. 394p.

TORRES, P.; RODRÍGUEZ, J. A.; URIBE, I. E. Tratamiento de aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca en filtro anaerobio: influencia del medio soporte. **Scientia et Technica**, n. 23, p. 75-80, 2003.

URRUTIA, H.; VIDAL, R.; BAEZA, M.; ASPE, E. Effect of fishing industries effluents pH and organic load on the methanogenic bacteria biofilm developed over support in fixed biomass reactor. **Anaerobe**, v. 5, p. 325-327, 1999.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos. Um** manual para regiões de clima quente. Campina Grande: UFPb, 1994. 232p.

VASCO, J. Z. Procesamiento de frutos de café por via humeda y generación de subprodutos. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA AGROINDÚSTRIA CAFEEIRA, 3. **Anais...** Londrina, PR, 1999. p. 345-355.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v. 39, p. 154-170, 2005.

VIJAYALAKSHIMI, M. A.; COCHET, N.; LEBEAULT, J. M. Physicochemical aspects of cell adsorption. In: TYAGI, R. D.; VEMBU, K. (ed). Wastewater Treatment by Immobilized Cells. Florida: CRC Press, Boca Raton, 1990, p.1-29.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 2005. 452p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 1996. 211p.

YANG, Y.; TADA, C.; MIAH, M. S.; TSUKAHARA, K.; YAGIHITA, T.; SAWAYAMA, S.. Influence of bed materials on methanogenic characteristics and immobilized microbes in digester. **Materials Science and Engineering**, v. 24, n. 3, p. 413-419, 2004.

YOUNG, J. C. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. **Water Science and Technology**, v. 24, p. 133-155, 1991.

YOUNG, J. C.; DAHAB, M. F. Effect of media design on the performance of fixedbed anaerobic filters. **Water Science and Technology**, v 15, n.8-9, p. 369-383, 1983.

YOUNG, J. C.; YANG, B. S. Design considerations for full-scale anaerobic filters. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 61, p. 1576, 1989.

YU, H. Q.; ZHAO, Q. B.; TANG, Y. Anaerobic treatment of winery wastewater using laboratory-scale multi- and single-fed filters at ambient temperatures. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 2477–2481, 2006.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Cell wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor. **Water Research**, v. 30, p.2435-2439, 1996.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor for wastewater treatment: Conception and performance evaluation. **Revista Brasileira de Engenharia**, Caderno de Engenharia Química, v. 11, p.33-42, 1994.
ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E. Spatial and temporal variations of monitoring performance parameters in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor treating synthetic substrate. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1760-1766, 1997.

ZAMBRANO FRANCO, D. A.; ISAZA-HINESTROZA, J. D. I. Demanda química de oxigeno y nitrógeno total, de los subproductos del processo tradicional de beneficio húmedo del café. **Cenicafé**, v. 49, n. 4, p. 279-289, 1998.

ZELLNER, G.; VOGEL, P.; KNEIFEL, H.; WINTER, J. Anaerobic digestion of whey and permeate with suspended and immobilized complex and defined consortia. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 27, p. 306-314, 1987.

ANEXO

Análise de variância

Tabela 1	. Resumo	da análise	e de variân	cia das va	riáveis de o	operação do	s reatores (Q	,
	COV, T	RH, CHV	e v)					

F.V	Q		COV		TRH		CHV		V	
	GL	QM	GL	QM	GL	QM	GL	QM	GL	QM
Reator	2	0,0114**	2	7,3175**	2	4,6633**	2	1,8730**	2	1,2317**
Fase	2	0,0023**	2	94,6480**	2	1,5327**	2	0,5382**	2	0,2512**
Resíduo	304	0,0003	130	0,5642	304	0,1301	304	0,0615	304	0,0293
CV (%)		28,99		34,99		27,76		29,18		28,99

** significativo a 1% de probabilidade pelo teste F GL: grau de liberdade QM: quadrado médio de tratamentos

CV: coeficiente de variação

Tabela 2. Resumo da análise de variância das variáveis monitoradas (DQO_T, DQO_F, DBO, e fenol_T)

F.V	DQO _T		DQO _F			DBO	Fenol _T	
	GL	QM	GL	QM	GL	QM	GL	QM
Reator	2	1.724.352**	2	1.470.996**	2	111.853 ^{ns}	2	418**
Fase	2	6.938.382**	2	5.017.904**	2	872.440**	2	2.356**
Resíduo	127	284.811	127	257.696	37	115.797	109	22,19
CV(%)	59,47		64,24			67,74		34,45

** significativo a 1% de probabilidade pelo teste F ^{ns} não significativo

F.V	AT		AB			AVT	pH		
	GL	QM	GL	QM	GL	QM	GL	QM	
Reator	2	190.912*	2	120.174 ^{ns}	2	468.358**	2	5,3584**	
Fase	2	35.933.760**	2	23.859.910**	2	6.207.648**	2	9,3404**	
Resíduo	130	51.102	130	63.422	130	76.646	214	0,0851	
CV(%)	21,33		31,73			50,73	3,97		

Tabela 3. Resumo da análise de variância das variáveis monitoradas (AT, AB, AVT e pH)

* significativo a 5% de probabilidade pelo teste F ** significativo a 1% de probabilidade pelo teste F ^{ns} não significativo

Tabela 4. Resumo da análise de variância das variáveis monitoradas (ST, SVT, SST e SSV)

F.V	ST		SVT		SST		SSV	
	GL	QM	GL	QM	GL	QM	GL	QM
Reator	2	723.429*	2	230.853 ^{ns}	2	19.250**	2	6.319**
Fase	2	70.745.060**	2	6.188.574**	2	18.102**	2	14.574**
Resíduo	94	225.991	94	92.848	43	1.759	43	1.099
CV(%)	23,34		40,65			40,93	39,69	

* significativo a 5% de probabilidade pelo teste F ** significativo a 1% de probabilidade pelo teste F ^{ns} não significativo