

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL – SANEAMENTO AMBIENTAL

ALEX MIRANDA DE ARAÚJO

TRATAMENTO ANERÓBIO DO LÍQUIDO DA CASCA DE COCO VERDE
UTILIZANDO REATOR UASB

Fortaleza 2008

ALEX MIRANDA DE ARAÚJO

TRATAMENTO ANAERÓBIO DO LÍQUIDO DA CASCA DE COCO VERDE

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração: Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Tédde Santaella - UFC

Co-Orientador: Dr. Renato Carrhá Leitão – Embrapa – Agroindústria Tropical

FORTALEZA 2008

ALEX MIRANDA DE ARAÚJO

TRATAMENTO ANAERÓBIO DO LÍQUIDO DA CASCA DE COCO VERDE

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração: Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do grau de Mestre.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a.Dra. Sandra Tédde Santaella (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará

Dr. Renato Carrhá Leitão (Co-Orientador)
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. Gustavo Adolfo Saavedra Pinto
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. André Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Ceará - DEHA

Dedico este trabalho:

A Deus pelas inexplicáveis misericórdias, que poupa e ama inclusive àqueles que O acham produto de mentes fracas;

À minha família, por simplesmente pertencer a ela.

À memória de minha avó Maria e de meu primo Lucas.

AGRADECIMENTOS

A Deus por providenciar o resgate da raça humana através de seu filho, Jesus;

À prof. Dr. Sandra Tédde Santaella pela orientação e responsabilidade com que nos dirigiu. Igualmente agradeço ao Dr. Renato Carrhá Leitão (co-orientador) pela dedicação, paciência e pela transferência de seus conhecimentos de maneira prática e objetiva;

À FUNCAP pela concessão de bolsa que garantiu condições para desenvolvimento desta pesquisa;

À Embrapa Agroindústria Tropical pela acolhida durante mais de um ano de experimento;

Aos Laboratórios da Embrapa: Bioprocessos, Físico-química; Gestão Ambiental e solos;

À Dra. Morsy principal responsável por minha formação profissional. Mulher admirável que me acolheu como estagiário, graduado e pós-graduado;

Ao meu querido amigo e conselheiro Gustavo Adolfo Saavedra Pinto, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical pelo tempo dispensado a mim e pela participação na banca;

Aos pesquisadores Cléa, Mosca, Edy, Laura, Débora, Fátima, Lindberg, pelo apoio, conselhos e pelas risadas desferidas contra as dificuldades. Aos Técnicos, Manoel, Arthur, Fernando e aos assistentes Kenya e Marcos por serem facilitadores e amigos;

Aos meus queridos amigos e irmãos: Mario Neto, Ronald e Othavio. Homens “sérios”, portadores de grande potencial, humor e sucesso. Deus os abençoe;

Ao LGA/Embrapa e seus componentes: Antonio Lima grande amigo e colaborador, Marília prestativa, atenciosa e doce; aos destemidos Michael, Régis e Augusto, à sempre alegre Liana, ao querido amigo Jonas e à Michaela sempre disposta a ajudar. Obrigado a todos;

Aos sempre polivalentes auxiliares: Seu Chico, Antonio, Francisco (Loro), Lucinha, Dona Cleide e Walber. Muito Obrigado;

Ao CEFET pelas acomodações e pelas experiências adquiridas nas pessoas da Dra. Glória e Emília;

Ao prof. Bemvindo pela gestão, apoio e estada além dos conselhos e ensinamentos transferidos. Agradecimentos estendidos àqueles que compõem o LIAMAR;

Ao DEHA pela condução de meus estudos de pós-graduação em especial ao Dr. André Bezerra, amigo e conselheiro, também componente da banca. Muito obrigado;

À turma de 2005 de Saneamento ambiental estendido a todos os “agregados” durante o processo. Foram sem dúvida escolhidos para nos alegrar durante os créditos;

À Rosinha sempre prestativa e eficiente;

À minha família de graduação: Renata, pelo exemplo de fé e caráter, Clebiana, a personalidade mais vívida e engraçada que conheço, Aurelice fabuloso exemplo de retidão e amizade, aos irmãos David, Moisés, Elizandro, Maclaude, Arlen, Germano e Teles, homens de humildade, paz e companheirismo;

À minha família, fonte propulsora das minhas conquistas;

“E também que todo o homem coma e beba, e deleite-se do bem de todo o seu **trabalho**; isto é um dom de Deus”. (Eclesiastes 3: 13)

“Porque há homem cujo **trabalho** é feito com sabedoria, conhecimento, e destreza; contudo deixará o seu trabalho como porção de quem nele não trabalhou; também isto é vaidade e grande mal”. (Eclesiastes 2: 21)

“Pois comerás do **trabalho** das tuas mãos; feliz serás, e te irá bem”. (Salmos 128: 2)

RESUMO

Para promover o reuso de resíduos da agroindústria e agregar valor à cadeia produtiva do coco verde, a Embrapa agroindústria tropical desenvolveu uma tecnologia capaz de aproveitar cascas deste produto. Atualmente, as cascas do coco verde compõem a maior parte dos resíduos sólidos depositados nas praias. A tecnologia converte as cascas em pó e fibra que possuem grandes aplicações comerciais e ambientais. Durante a etapa de prensagem, ocorre a geração do Líquido da Casca de Coco Verde (LCCV), que apresenta elevada concentração de matéria orgânica, cuja Demanda Química de Oxigênio (DQO) varia de 60 a 80 gO₂/L, incluindo compostos fenólicos e açúcares. Neste trabalho, avaliou-se a performance de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB) para tratamento do LCCV. O reator UASB em escala de laboratório (16,8 L) foi operado por 222 dias tendo sua carga orgânica volumétrica (COV) aumentada gradativamente de 2,2 até 10 Kg DQO/ m³ d. A performance do UASB foi avaliada através de determinações de DQO, compostos fenólicos totais (taninos) do afluente e efluente; atividade metanogênica específica (AME) e toxicidade anaeróbia do lodo; composição e produção de biogás; pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis (AGV). Os resultados demonstraram que o UASB pode ser usado para pré-tratamento do LCCV, mantendo-se estável durante toda a operação do sistema com remoção de DQO superior a 80% e de taninos em torno de 48%. A razão AGV/alcalinidade bicarbonato ficou sempre inferior a 0,40. O biogás apresentou composição de 75% de metano. Os ensaios de toxicidade demonstraram que o LCCV não foi tóxico à biomassa metanogênica presente no UASB.

Palavras-chave: Líquido da Casca do Coco Verde (LCCV), tratamento anaeróbio, UASB, AME, toxicidade.

ABSTRACT

With the aim of reusing the agroindustry waste and aggregating value to the productive chain of immature coconut, Embrapa Agroindústria Tropical (Brazilian Agricultural Research Corporation, Tropical Agroindustry National Centre) has developed a system for processing this raw material. During the pressing stage, the Coconut Husk Liquor (CHL) is generated. It contains high concentration of organic matter, with Chemical Oxygen Demand (COD) varying from 60 to 80 g/L, including phenolic compounds and sugars. In this work, the performance of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB) was evaluated for CHL treatment. The lab-scale UASB reactor (16.8 L) was operated during 222 days increasing the organic loading rate (OLR) from 2.2 kgCOD/m³.d to 10 kgCOD/m³.d. The UASB reactor performance was evaluated based on influent and effluent COD and total phenolic compounds (tannin); sludge specific methanogenic activity (SMA) and anaerobic toxicity; biogas production and composition; pH, alkalinity and volatile fatty acids (VFA). Results showed that UASB reactor can be used for pre-treatment of CHL, showing stability during the operation period, with COD removal efficiency higher than 80%, phenolics compounds removal efficiency of around 48%. The ratio AGV/alkalinity was always lower than 0,30. Biogas presented 75% of methane on its composition. Toxicity tests demonstrated that CHL was not toxic to the methanogenic consortia.

Keywords: Coconut Husk Liquor (CHL), anaerobic treatment, UASB, Specific Methanogenic Activity, toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado do processo de aproveitamento da casca de coco verde.....	17
Figura 2 – Molécula de Ácido Gálico	23
Figura 3 – Molécula de Galotanino.....	23
Figura 4 – Molécula de Ácido Elágico	23
Figura 5 – Molécula de Tanino Condensado.....	23
Figura 6 – Rota simplificada de biodegradação de taninos hidrolisáveis.	27
Figura 7 - Rota simplificada de biodegradação de taninos condensados	29
Figura 8 – Representação simplificada das atividades da fermentação anaeróbia	46
Figura 9 – Estrutura química da AQDS (Quinona)	52
Figura 10- (a) Triturador usado no processo; (b) Equipamento usado para prensagem de casca coco verde – Embrapa Agroindústria Tropical; (c) Líquido da casca de coco verde.	54
Figura 11 – (a) alimentador e triturador; (b) prensa; (c) classificador.....	55
Figura 12 – Esquema (a) e foto (b) do teste de AME.....	57
Figura 13 – (a) Desenho esquemático de operação do reator UASB em escala de laboratório (b) Reator UASB instalado no Laboratório de gestão Ambiental - Embrapa.....	59
Figura 14 – Ensaio em placas de Petri com LCCV <i>in natura</i> (esquerda) e autoclavado (direita).....	65
Figura 15 – Variação dos parâmetros operacionais ao longo do tempo de operação. A COV e a DQO afluente estão relacionadas com a DQO efluente, eficiência de remoção de DQO e produção de biogás.	66
Figura 16 - Variação dos parâmetros operacionais ao longo do tempo de operação. A COV em relação à alcalinidade total, pH e ao coeficiente entre Ácidos Graxos Voláteis e Alcalinidade bicarbonato (AGV/AlC _{NaHCO₃}).	71

Figura 17 – Testes AME's ao longo do temp de operação comparados com a elevação da COV do reator UASB.	74
Figura 18 – Valores de AME's obtidas para diversas proporções de LCCV. As barras de erros indicam os valores máximos e mínimos.....	76
Figura 19 – AME's realizadas com acetato e propionato (100%), LCCV (100%) e glicose (100%).....	77
Figura 20 - Variação de fenólicos totais (taninos) no afluente, efluente e eficiência de remoção de taninos totais durante as etapas de operação do reator UASB.	79

TABELAS

Tabela 1 – Caracterização físico-química do LCCV	21
Tabela 2 – Solução estoque de nutrientes, utilizada no afluente sintético do UASB.	61
Tabela 3 – Solução, de elementos-traço, utilizada no afluente sintético do UASB.	61
Tabela 4 – Etapas da operação do UASB: substratos, volume de LCCV, água e alcalinizantes utilizados no afluente. Concentrações de DQO, COV, vazão do afluente e TDH aplicados ao UASB durante a pesquisa.	62
Tabela 5 – Variáveis determinadas, freqüências e métodos empregados durante o monitoramento do afluente e efluente do UASB.	63
Tabela 6 - Concentrações médias, mínimas, máximas, número de determinações (ND) e desvios-padrão (DP) de DQO determinadas no afluente e efluente do UASB durante as etapas de operação.	67
Tabela 7 – Eficiências médias, máximas, mínimas, número de determinações (ND) e desvios-padrão (DP) observadas para remoção de DQO durante as etapas de operação do UASB.	67
Tabela 8 - Concentrações médias de metano, dióxido de carbono, nitrogênio e gases traços do biogás produzido pelo reator UASB durante a operação.	68
Tabela 9 – Balanço de massa de todas as etapas de operação do reator UASB.	69
Tabela 10 - Concentrações mínimas, médias, máximas, número de determinações (ND) e desvios-padrão (DP) de fenólicos totais (taninos) determinadas durante as etapas de operação do reator.	78
Tabela 11 - Eficiências médias, máximas, mínimas, número de determinações (ND) e desvio-padrão (DP) observadas para remoção de fenólicos totais durante as etapas de operação do UASB.	78

LISTA DE SÍMBOLOS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AHQDS	Antrahidroquinona disulfonada
AME	Atividade Metanogênica Específica
AQDS	Antraquinona – 2,6 – disulfonada
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CG	Cromatografia Gasosa
DQO	Demanda Química de Oxigênio total
DQO _{solúvel}	Demanda Química de Oxigênio solúvel
LABOSAN	Laboratório de Saneamento
LCCV	Líquido da Casca do Coco Verde
LGA	Laboratório de Gestão Ambiental
RAFA	Reator de Fluxo Ascendente com manta de lodo
rpm	Rotações por minuto
SF	Sólidos Fixos
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFC	Universidade Federal do Ceará
ϕ	Diâmetro

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS.....	13
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 – GERAIS	19
2.2 - Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 LIQUIDO DA CASCA DE COCO VERDE.....	20
3.2 TANINOS.....	22
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO TANINOS.....	23
3.3.1 Tratamento Físico-Químico.....	23
3.3.2 Tratamento Biológico	25
3.3.3 Atividade Metanogênica Específica	36
3.3.4 Toxicidade.....	37
3.3.5 Tratamento Combinado	40
3.4 REATORES ANAERÓBIOS	42
3.4.1 Digestão anaeróbia.....	42
3.4.2 Condições ambientais.....	47
3.4.3 Reatores de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente	48
3.5 Co-Metabolismo.....	50
3.5.1 Glicose.....	50
3.5.2 Quinonas.....	51
4.MATERIAS E MÉTODOS	54
4.1 Produção do Líquido da Casca de Coco Verde.....	54
4.2 Ensaio de Atividade Metanogênica Específica (AME)	55
4.3 Ensaio de toxicidade metanogênica.....	57
4.4 Reator UASB em escala de laboratório	58
4.4.1 Características do reator UASB	58
4.4.2 Operação do reator UASB	60
4.5. Monitoramento do reator UASB.....	63

4.5.1. Amostragem.....	63
4.5.2. Monitoramento	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 Esterilização do LCCV	65
5.2 Resultados do reator UASB.....	65
5.2.1 COV, DQO e Biogás	65
5.2.2 Alcalinidade total, Ácidos graxos voláteis e pH.....	70
5.2.3 Atividade Metanogênica Específica	74
5.2.4.Toxicidade Anaeróbia	75
5.2.5. Taninos e Compostos Fenólicos Totais	78
5.2.6. Discussão final.....	83
6. CONCLUSÕES.....	86
7. RECOMENDAÇÕES.....	87
8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	88

1. INTRODUÇÃO

O consumo da água-de-coco verde, "in natura" ou industrializada, vem gerando um grande problema ambiental devido à disposição final das cascas do fruto, que representa cerca de 80 a 85% do seu peso do bruto (ARAÚJO et al. 2004). Em cidades litorâneas, principalmente aquelas com vocação turística, as cascas de coco chegam a representar até 80% do volume total dos resíduos sólidos recolhidos na orla marítima (ROSA et al. 2001). Anualmente, o consumo de água de coco gera quase 4 milhões de toneladas de casca e a demanda é crescente devido às suas excelentes propriedades sensoriais, terapêuticas e nutricionais. Carrijo et al. (2002) citam que além das cascas serem hoje depositadas em lixões ou às margens de estradas, elas são um material de difícil decomposição levando mais de oito anos para sua completa decomposição. Este fato pode ser explicado devido a sua própria composição, rica em lignina e celulose e com baixas quantidades de hemicelulose.

Na tentativa de destinar adequadamente este resíduo, Rosa et al. (2001) desenvolveram uma tecnologia capaz de transformar a casca de coco verde em pó e fibras com as mais diversas aplicações. O pó da casca de coco verde pode ser usado como substrato agrícola, produção de jarros (em substituição ao xaxim ameaçado de extinção) e a fibra pode ser usada como matéria prima para estofados, divisórias e mantas de retenção de encostas (EMBRAPA 2005).

A Embrapa Agroindústria Tropical implementou uma unidade-piloto para a transformação da casca de coco verde em matéria-prima, que foi entregue a uma cooperativa de catadores de lixo para melhoria da qualidade de vida desta comunidade. O projeto "Uso da casca de coco verde como forma de conservação da biodiversidade", com financiamento de US\$ 245 mil através de recursos do Banco Mundial (BIRD), inclui a instalação desta usina piloto em área de 3.000 m², no desativado aterro sanitário do Jangurussu, treinamento de pessoal, e acessória técnica e administrativa. O estudo foi vencedor do Development Marketplace, promovido pelo banco. Ele envolve a coleta seletiva da casca do coco verde, passando pelo beneficiamento do material e sua

transformação em diferentes produtos, até a unidade de artesanato e horta comunitária.

Durante o processo, a casca do coco verde é prensada para diminuir o teor de umidade, reduzindo o tempo de secagem do produto (ARAÚJO et al. 2004). O resíduo líquido deste processo de prensagem, denominado de Líquido da Casca do Coco Verde (LCCV), possui Demanda Química Oxigênio (DQO) que varia entre 70 e 80 g/L além de elevados teores de compostos fenólicos totais (possivelmente taninos), potássio e sólidos suspensos voláteis. A vazão dos efluentes do processo de prensagem da unidade-piloto é, em média, 15 m³/dia, podendo chegar a 20 m³/dia em períodos de produção intensa. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado das etapas do processo de beneficiamento da casca de coco verde.

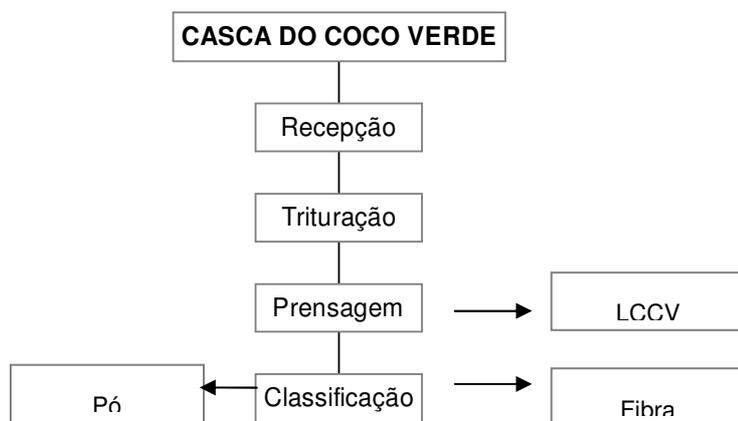


Figura 1 – Esquema simplificado do processo de aproveitamento da casca de coco verde

O descarte de compostos fenólicos (sobretudo taninos e ligninas) no meio ambiente pode causar desequilíbrios na dinâmica de cargas no solo e conseqüente empobrecimento nutricional. Já nos corpos hídricos, os taninos podem inibir a fotossíntese de plantas aquáticas, acelerar processos de assoreamento por inibir a ação microbiológica. Geralmente efluentes fenólicos contêm elevada DQO e são recalcitrantes à maioria dos microrganismos. A coloração castanho-escuro é típica de efluentes naturais que contêm taninos, ligninas ou grandes concentrações de outros compostos fenólicos (VIDAL et al. 2001). Os taninos causam diversos efeitos sobre os microrganismos por possuírem a capacidade de reagirem com metais, por serem agentes precipitantes de proteínas e por serem antioxidantes biológicos. Eles inibem o crescimento de microrganismos e resistem ao ataque microbiológico (FIELD e LETTINGA 1992).

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Banket - UASB) destacam-se pela elevada taxa de remoção de matéria orgânica, baixo custo de construção e manutenção, possibilidade de aproveitamento energético e operação relativamente simples. Diversos autores utilizaram reatores anaeróbios como tratamento primário de efluentes com elevada concentração de DQO (JIMÉNEZ, et al. 2002; HOLLINGSWORTH et al. 2005; REEMTSMA et al. 1996), compostos fenólicos como taninos e ligninas (VIDAL et al. 2005; FERNANDEZ et al. 2001) e efluentes salinos (VIJAYARAGHAVAN et al. 1999).

Esta dissertação faz parte de um conjunto de trabalhos conduzidos em parceria com a Embrapa Agroindústria Tropical que visam avaliar o tratamento anaeróbio do LCCV em reator UASB como alternativa para remoção, ou minimização, de seu caráter poluidor. Esta pesquisa compõe parte da tese de doutorado defendida por Freitas Neto (2007). A intenção destes trabalhos é dar sustentabilidade à tecnologia de aproveitamento da casca de coco verde.

2. OBJETIVOS

2.1 – GERAIS

Avaliar a possibilidade de utilização do tratamento anaeróbio por meio de um reator UASB com LCCV.

2.2 - ESPECÍFICOS

Avaliar a Atividade Metanogênica Específica (AME) do Lodo do reator UASB;

Determinar a toxicidade do LCCV no lodo anaeróbio;

Operar o reator UASB com LCCV aumentando gradativamente a carga orgânica volumétrica até atingir a carga máxima de projeto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIQUIDO DA CASCA DE COCO VERDE

O LCCV é originado da prensagem das fibras que compõem a casca de coco verde. Essas fibras são notadamente constituídas por ligninas e outros compostos fenólicos (ROSA et al. 2001). Embora pouco estudados, sabe-se que os extratos obtidos da casca de coco podem apresentar efeito inibitório sobre microrganismos, pela presença de taninos que são compostos fenólicos. Esquenazi et al. (2002) estudaram a atividade antimicrobiana e antiviral dos polifenólicos extraídos da casca de coco (*Cocos nucifera*). Os autores utilizaram um líquido extraído da casca de coco previamente seca ao sol e depois reduzida a pó. Posteriormente, ao pó foi acrescentado água e finalmente foi filtrado e liofilizado. Os autores presenciaram o efeito inibitório do extrato de coco ao vírus do herpes (*simplex*) e a atuação do extrato sobre *Staphylococcus aureus*. Os autores atribuíram o efeito inibitório do extrato à presença de catequinas, epicatequinas e taninos condensados e consideraram os resultados muito promissores para isolamento de substâncias do coco que possuem atividades antimicrobiais e antivirais atribuídas à presença de compostos polifenólicos.

Araújo et al. (2004a) foram os primeiros a designarem o extrato da casca de coco verde por prensagem como LCCV. Os autores estudaram o aproveitamento do resíduo da etapa de prensagem de casca de coco para irrigação de coqueiros devido ao alto teor de potássio. Em outro trabalho, Araújo et al. (2004b) estudaram o potencial de aproveitamento do LCCV devido ao alto teor de taninos condensados (13,1g/L), quantificados pelo método de Stiasny (TRUGILLHO et al. 1997). Os taninos condensados são largamente utilizados para produção de adesivos, tintas, fármacos, curtimento de couro e resinas de troca iônica.

Teixeira (2007) estudou o uso do LCCV como alternativa para fermentação alcoólica. O autor descreveu o LCCV como sendo rico em açúcares (42,67 g/L) e percebeu que os compostos fenólicos não são afetados pelas leveduras do gênero *Saccharomyces* utilizadas para fermentação

alcoólica, nem interferiram na eficiência do processo. Em alguns casos, pequenas concentrações de taninos ocasionaram um aumento na produtividade de etanol.

Freitas Neto (2007) estudou o tratamento biológico do LCCV com vistas à remoção de matéria orgânica. Para isso, o autor utilizou um reator biológico com fungos (RBF) e um reator UASB. O autor concluiu que o reator UASB foi mais eficiente tratando o LCCV que o RBF. Além disso, sugeriu a avaliação do tratamento utilizando um RBF como pós-tratamento do afluente do reator UASB como forma de maximização da eficiência de remoção de matéria orgânica. A Tabela 1 apresenta a caracterização físico – química do LCCV.

Tabela 1 – Caracterização físico-química do LCCV

Variável	Unidade	Nº de determinações	Média	Desvio padrão
DBO ₅ [*]	g/L	2	41,2	-
DQO ^{**}	g/L	60	63,5	12,03
Fenólicos totais ^{**}	g/L	15	5,95	1,01
Açúcares ^{**}	g/L	2	45,10	-
Alcalinidade Total [*]	g/L	2	1,01	-
pH ^{**}	-	60	4,91	0,38
Condutividade [*]	mS/cm	2	8,75	-
Amônia [*]	mg/L	2	746	-
Nitrito [*]	mg/L	2	0,42	-
Nitrato [*]	mg/L	2	66	-
Fósforo Total [*]	mg/L	2	130	-
Sólidos Totais ^{**}	g/L	18	65,30	1,24
Sólidos Fixos ^{**}	g/L	18	6,16	438
Sólidos Voláteis ^{**}	g/L	18	59,10	1,29

Notas: *Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Ceará (Labosan).

** Laboratório de Gestão Ambiental da Embrapa Agroindústria Tropical (LGA).

3.2 TANINOS

Taninos são polifenóis solúveis em água que podem apresentar um largo espectro de massas moleculares, diferindo de outros compostos fenólicos por serem capazes de precipitar proteínas (SPENCER et al. 1998). Bate-Smith (1962) definem taninos como sendo compostos fenólicos de alta massa molecular, entre 500 e 3000 Da e possuidores da capacidade de precipitar alcalóides, gelatina e outras proteínas. Haslam (1998) afirma que taninos não somente reagem com proteínas e alcalóides, mas também com polissacarídeos. Para Bhat (1998) os taninos se dividem em dois grupos principais: hidrolisáveis e condensados. Os hidrolisáveis são compostos por ésteres de ácido gálico (Figura 2), que formam os galotaninos (Figura 3), ou ácido elágico (Figura 4) que formam os elagitaninos. Eles são assim designados por serem hidrolisados por ácidos ou enzimas até tornarem-se monômeros. Os condensados (Figura 5), ou proantocianidinas, são compostos por unidades flavonóides (XIE e DIXON, 2005).

Há, porém, outra divisão apresentada por Mingshu (2006) que divide os taninos em quatro grupos: Galotaninos, Elagitaninos, taninos complexos e condensados. Os galotaninos e elagitaninos compreendem os taninos hidrolisáveis e os taninos complexos surgem para classificar alguns polímeros que combinam características de taninos hidrolisáveis e condensados, como por exemplo as ligninas. Os taninos condensados são compostos por unidades flavonóides e são polímeros de peso molecular mais alto.

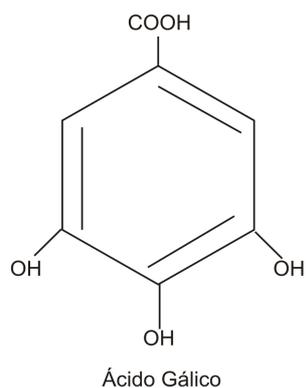


Figura 2 – Molécula de Ácido Gálico

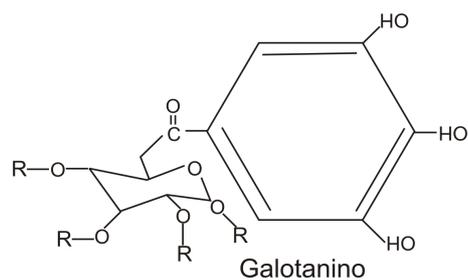


Figura 3 – Molécula de Galotanino

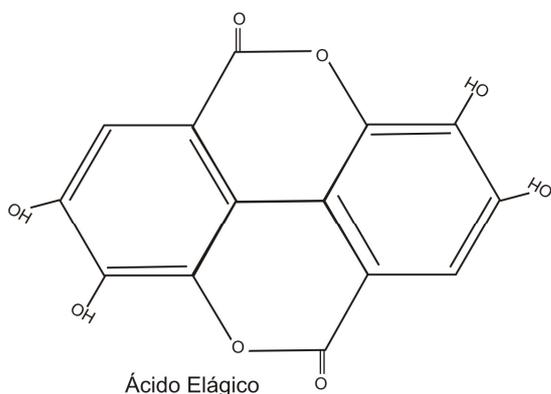


Figura 4 – Molécula de Ácido Elágico

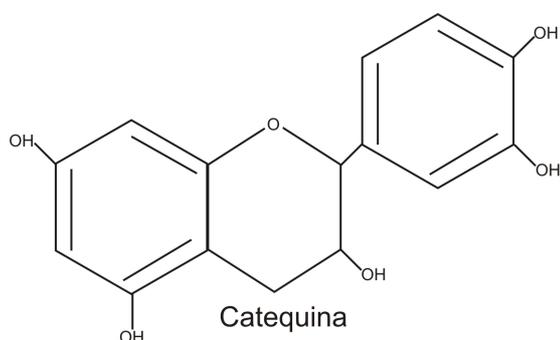


Figura 5 – Molécula de Tanino Condensado

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO TANINOS

3.3.1 Tratamento Físico-Químico

Inúmeros tipos de tratamento têm sido utilizados na tentativa de reduzir a complexidade estrutural dos taninos, tornando possível sua degradação ou separação dos efluentes que os contêm.

Boye et al. (2004) trataram por eletroprecipitação um efluente sintético contendo 2000 mg/L de ácido gálico e DQO que excedia 100 g/L. Os autores obtiveram redução de 94% de ácido gálico. Contudo, nota-se que foi necessário combinar o processo de eletroprecipitação com o processo Fenton (peroxicoagulação) para atingir remoções satisfatórias de matéria orgânica. Na mesma linha de pesquisa, Szpyrkowicz et al. (2001) estudaram a possibilidade

de degradação de compostos poluentes contendo taninos a uma concentração de 100mg/L. O reator eletroquímico usado era constituído por um ânodo e um cátodo, imersos no efluente. Em seguida, era empregada corrente elétrica através desta célula eletroquímica, oxidando a matéria orgânica presente no meio. Cerca de 60% dos taninos foram degradados nos primeiros 10 minutos de eletrólise. Porém, o reator utilizado enfrentou dificuldades quando o meio foi agitado. A agitação modificou as taxas de degradação de alguns componentes e, como consequência, a seletividade do reator variou dependendo das condições hidrodinâmicas. É importante lembrar que os altos custos dos métodos que utilizam energia elétrica para oxidar matéria orgânica, precisam de uma avaliação de viabilidade econômica.

Araña et al. (2001) verificaram a possibilidade de tratarem efluentes contendo fenóis e seus derivados usando foto-catálise, que consiste em mineralizar a matéria orgânica através da geração de elétrons provenientes das interações de Fótons com semicondutores (TiO_2 ou ZnO), Fe^{+2} com OH^{-1} e através da redução de Fe^{+3} por luz Ultravioleta (UV). Os autores enfrentaram dificuldades em soluções com concentrações elevadas de fenóis ($\text{C} > 5 \text{ g/L}$), pois se verificaram a diminuição da atividade Foto-Fenton devido à formação de precipitados tânicos que impediam essa ativação por luz UV. Por outro lado, a precipitação de taninos facilitava sua remoção da solução por filtração simples podendo ser utilizada no futuro como pré-tratamento para efluentes contendo concentrações elevadas de compostos fenólicos.

Suthanthararajan et al. (2004) estudaram a eficiência de remoção de poluentes pelo uso de membranas semipermeáveis usando osmose reversa (OR). O efluente foi recolhido de uma indústria localizada em Ranipet, Índia, possuindo características salinas, devido, principalmente, à presença de cloretos, à elevada concentração de sólidos totais dissolvidos (STD entre 3370 e 7190 mg/L) e aos compostos tânicos. O sistema de osmose reversa conseguiu atingir cerca 78 a 98% de eficiência de remoção dos compostos inicialmente presentes. Contudo, a vida útil das membranas é reduzida em efluentes que contenham cloretos e elevadas concentrações de sólidos. Por isso os autores precisaram realizar seus experimentos com efluentes que tivessem sido submetidos a um pré-tratamento para remoção de sólidos. Desta

forma, o tratamento de efluentes que contenham compostos tânicos por osmose reversa foi indicado como pós-tratamento e não como pré-tratamento.

3.3.2 Tratamento Biológico

3.3.2.1 Biodegradação de Taninos

O efeito inibitório dos taninos deve-se principalmente à capacidade que possuem de precipitar proteínas de forma irreversível. As enzimas produzidas são prontamente precipitadas impedindo que a célula prepare o substrato para ser consumido. Suas estruturas complexas e de alto peso molecular dificultam a degradação microbiana. A adsorção de taninos na parede celular é outro fenômeno que compromete a sobrevivência da célula e pode ser, ou não, conseqüência da precipitação das proteínas (FIELD E LETTINGA 1992).

Apesar dos efeitos inibitórios dos taninos, alguns microrganismos tornaram-se resistentes e desenvolveram a habilidade de degradá-los em unidades menores como ácido gálico, ácido elágico e unidades monoméricas, como a catequina (BHAT et al. 1998).

Alguns animais possuem a fisiologia do seu organismo adaptada para a assimilação de taninos provenientes de sua dieta diária. Esses animais, principalmente ruminantes, abrigam em seu trato intestinal, microrganismos não só resistentes, mas também capazes de degradá-los anaerobiamente (TAVENDALE et al 2005).

Taninos hidrolisáveis.

Como explicitado anteriormente, os taninos hidrolisáveis (elagitaninos ou galotaninos) são compostos de ésteres de ácido gálico ou elágico com açúcar (glicose) no seu núcleo. Através de hidrólise e de oxidação, estes taninos podem ser reduzidos a moléculas menores (ácido gálico) e catalisados por diferentes enzimas (tanase por exemplo). Desta forma, galotaninos são convertidos a ácido gálico que são prontamente degradados por bactérias, fungos e leveduras. Os elagitaninos são convertidos a ácido elágico e em

seguida a ácido gálico. Isso acontece porque os elagitaninos possuem em sua estrutura, mais complexa que galotaninos, ligações C-C mais difíceis de serem quebradas (MINGSHU et al. 2006).

A degradação microbiológica de taninos hidrolisáveis se dá principalmente pela ação da tanase. Essa enzima é capaz de catalisar a hidrólise dos ésteres e quebrar as ligações de galotaninos reduzindo-os a ácido gálico e glicose. A tanase é produzida por fungos, principalmente *Aspergillus* e *Penicillium*, e por algumas bactérias como *Bacillus pumilus* e *Klebsiella planticola* (BHAT et al.1998). Entretanto nem toda tanase produzida é igualmente ativa em todos os taninos. A tanase de leveduras é efetiva somente na decomposição de galotaninos, agindo fracamente na degradação de taninos de alto peso molecular como elagitaninos e taninos condensados. Já a tanase produzida pelos outros tipos de fungos e pelas bactérias pode degradar tanto galotaninos quanto elagitaninos (BHAT et al. 1998). Isto pode ser uma indicação para o uso de um sistema combinado UASB – reator com fungos ou vice-versa, já que um sistema pode complementar as ações do outro.

Em condições aeróbias os taninos hidrolisáveis sofrem inicialmente a ação da tanase, sendo convertidos a ácido gálico que em seguida é convertido a ácido pirúvico (CH_3COCOOH) e introduzido no ciclo do ácido cítrico. Outra rota de biodegradação envolve a transformação do ácido gálico em pirogalol que pode ser convertido a ácido pirúvico ou em floroglucinol. Este é transformado em acetato e butirato, que em condições aeróbias é consumido no ciclo do ácido cítrico, ou convertido a metano em condições anaeróbias. A degradação anaeróbia de taninos hidrolisáveis começa com a hidrólise da molécula a ácido gálico. Em seguida o ácido gálico é convertido a pirogalol e este a floroglucinol. Finalmente floroglucinol é convertido a acetato e butirato que são utilizados pelo consórcio metanogênico: o butirato é convertido pelas bactérias acetogênicas à acetato, CO_2 e H_2 , sendo formado a seguir metano pelas archaeas metanogênicas (BHAT et al. 1998; MINGSHU et al 2006).

A Figura 6 apresenta a descrição de uma rota metabólica simplificada para taninos hidrolisáveis (BHAT et al. 1998; MINGSHU et al 2006).

Taninos Hidrolisáveis

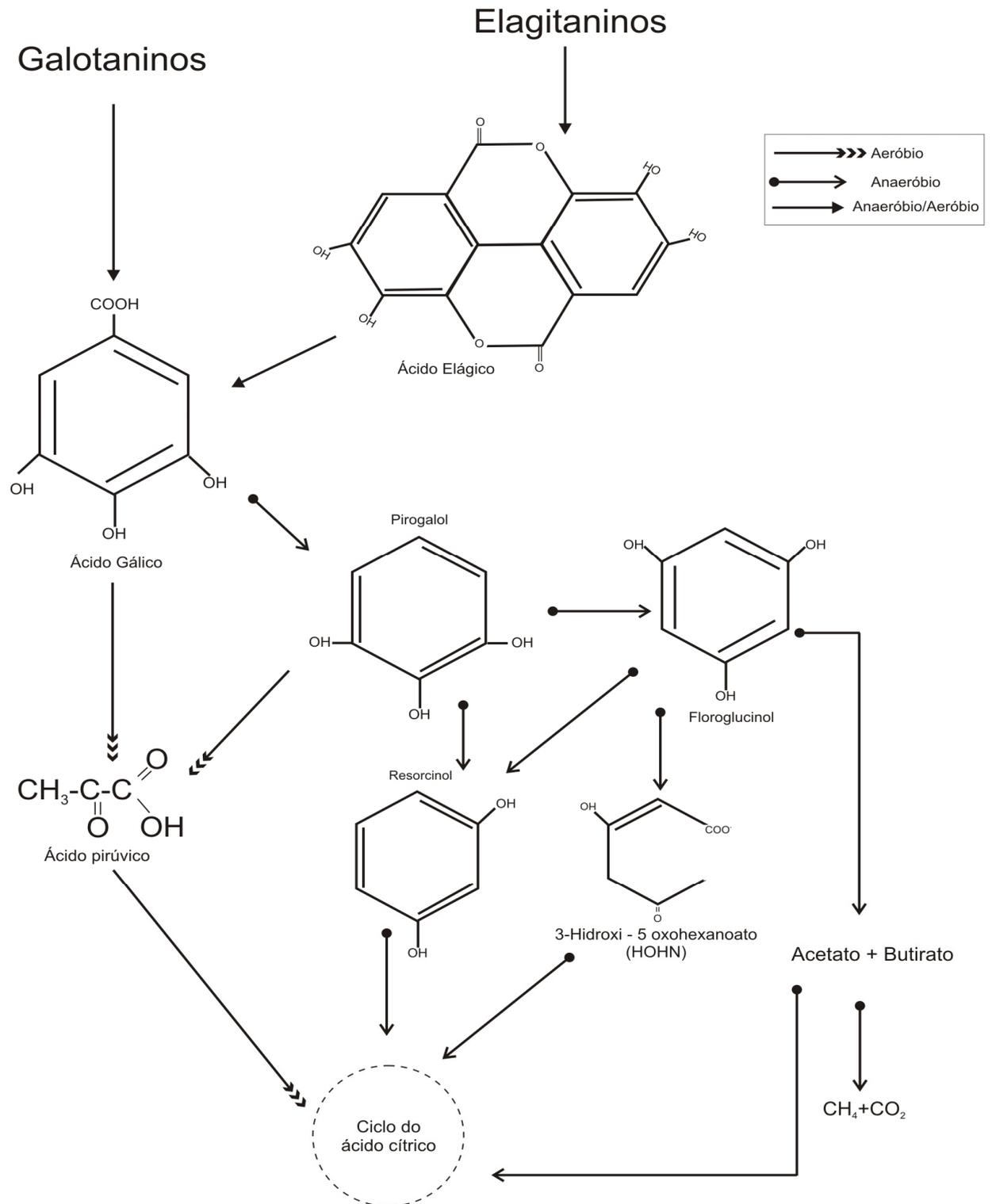


Figura 6 – Rota simplificada de biodegradação de taninos hidrolisáveis.

Taninos condensados

Os taninos condensados (ou Proantocianidinas) são compostos fenólicos poliméricos constituídos por unidades flavan - 3 - ols (catequinas) e flavan 3-4 diols (leucoantocianidinas ou quercetinas) ligados por ligações carbono – carbono. Essas ligações conferem aos taninos condensados estrutura mais complexa com altos pesos moleculares (SCHOFIELD *et al* 2001). Por esta razão, dentre todos os taninos, os condensados são os mais resistentes à biodegradação aeróbia ou anaeróbia (ARUNACHALAM *et al*. 2003).

A degradação aeróbia dos taninos condensados se dá inicialmente pela quebra oxidativa dos anéis heterocíclicos das catequinas convertendo-os ao ácido carboxílico floroglucinol. Este sofre descarboxilação e cisão, sendo convertido a ácidos alifáticos que são assimilados no ciclo do ácido cítrico.

Em ambientes anaeróbios, o produto inicial da degradação das catequinas, após sofrer cisão em seus anéis superiores, é convertido a floroglucinol, em seguida este é convertido a resorcinol que é convertido a 3-hidroxi-5-oxohexanoato (HOHN) para, finalmente, ser convertido a acetato e butirato que são assimilados pelo consórcio metanogênico que os utilizam como substrato. As quercetinas (outra unidade básica de taninos condensados) são inicialmente quebradas a floroglucinol e derivados de fenil acetato. Floroglucinol é rapidamente fermentado em vários sistemas anaeróbios sendo convertido a acetato e butirato (BHAT *et al*. 1998; MINGSHU *et al* 2006; FIELD E LETTINGA 1992).

A Figura 7 apresenta um exemplo simplificado das rotas de degradação para taninos condensados (BHAT *et al*. 1998; MINGSHU *et al* 2006).

Taninos Condensados

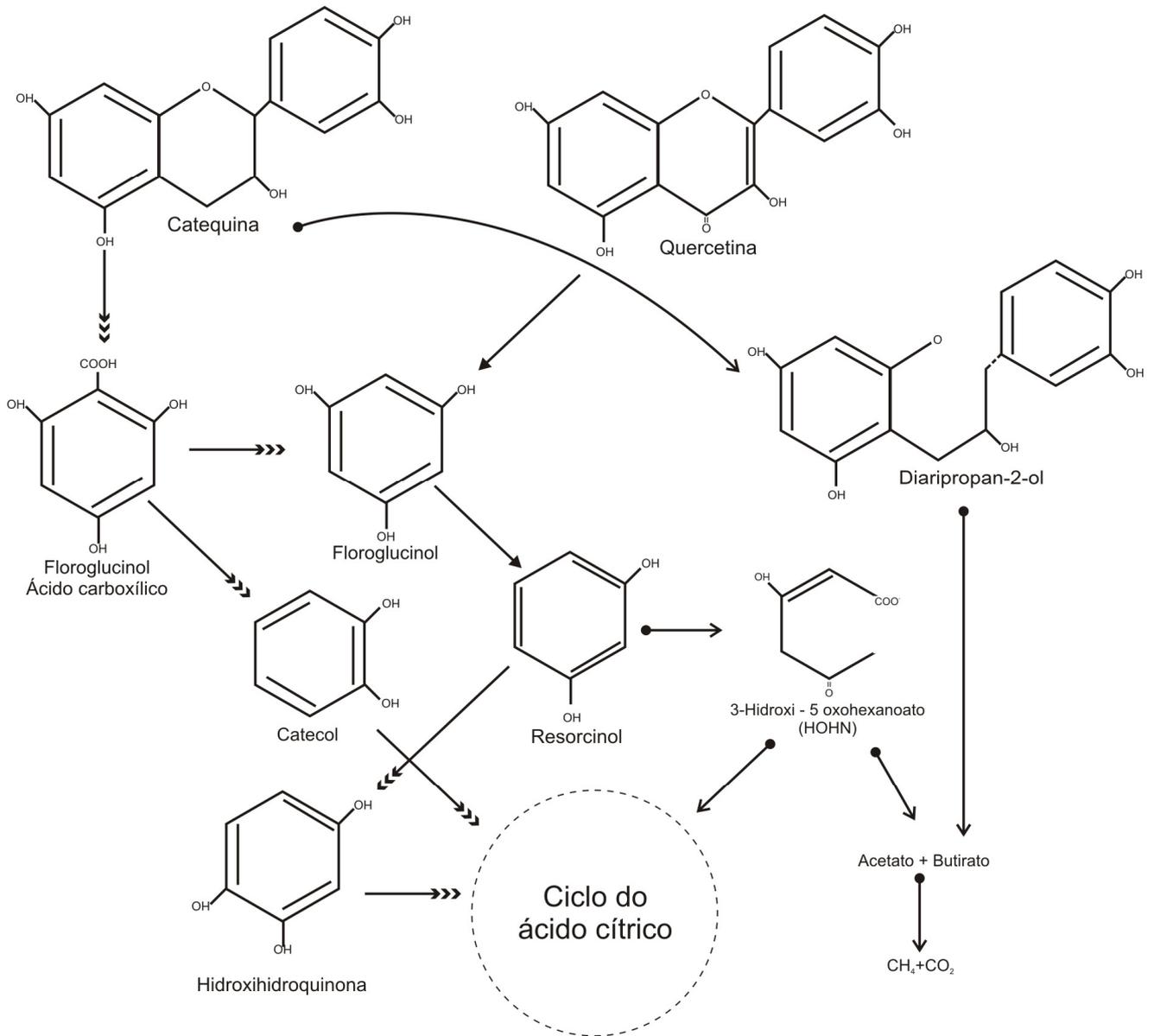
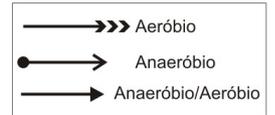


Figura 7 - Rota simplificada de biodegradação de taninos condensados

3.3.2.2 Tratamento Aeróbio de taninos

Como citado anteriormente, os taninos são tóxicos e inibidores da atividade biológica reagindo de forma irreversível com proteínas (SCALBERT et al. 1991). Entretanto, algumas bactérias são capazes de degradar polifenóis incluindo taninos condensados e hidrolisáveis. Bhat et al. (1998) reportam inúmeros autores que isolaram bactérias capazes de crescer e degradar ácido tânico e ácido gálico usando-os como fonte de carbono.

Deschamps e Lebeault (1984) estudaram algumas linhagens de bactérias como *Bacillus pumilus*, *B. polymyxa* e *Klebsiella planticola* que degradaram taninos convertendo-os em ácido gálico. As moléculas de ácido gálico são prontamente oxidadas e utilizadas como substrato. Os autores concluíram que após à quebra oxidativa dos taninos seus monômeros foram reduzidos a ácidos alifáticos e inseridos no ciclo do ácido cítrico.

Hopper e Mahadevan (1991) estudaram a degradação de taninos condensados por *B. japonicum* que utilizou catequina como fonte de carbono. As catequinas também foram utilizadas por outras bactérias como *R. japonicum*, *R. trifolii* e *Rhizobium sp.*

Mingshu et al. (2006) trabalharam na revisão das rotas metabólicas para a degradação aeróbia de galotaninos e elagitaninos (hidrolisáveis) por fungos, bactérias e leveduras. As principais bactérias citadas foram: *Achromobacter sp.*, *Bacillus sp.*, *Corynebacterium sp.*, *Klebsiella sp.* e *Citrobacter sp.* Os autores fazem uma vasta descrição de possíveis rotas metabólicas e citam as bactérias da espécie *Selenomonas* como sendo capazes de hidrolisar as ligações feitas pelas moléculas de glicose, presentes em compostos fenólicos e fermentar açúcares, mas não são capazes de quebrar os anéis heterocíclicos presentes em moléculas de taninos. Os principais gêneros de fungos mencionados pelos autores foram: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Sporotricum*, *Rhizoctonia*, *Cylindrocarpon* e *Trichoderma*. Dentre os citados, os mais frequentemente reportados são *Aspergillus* e *Penicillium* por degradarem eficientemente os taninos hidrolisáveis, principalmente os galotaninos. Particularmente para os elagitaninos, algumas bactérias destacam-se por serem capazes de quebrá-los a ácido elágico e em seguida hidrolisá-los para

ácido gálico. Entre elas destacam-se as espécies do gênero *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Oenococcus* e *Pediococcus*. É interessante ressaltar que dentre estas espécies apenas os *Lactobacillus* são capazes de produzir tanase, enquanto as outras espécies desenvolveram rotas diferentes.

Arunachalan et al. (2003) abordam a degradação aeróbia de catequinas (taninos condensados) por fungos e bactérias. Os fungos: *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium frequentans*, *P.janthinellum* e *Fusarium* sp. foram reportados como sendo capazes de degradar catequinas embora o crescimento dos mesmos esteja intimamente ligado à quantidade presente no meio, por serem estas altamente inibidoras da atividade microbiológica. As bactérias destacadas pelos autores foram: *Bacillus*, *Staphylococcus*, *Klebsiella*, *Enterobacteraerogenes*, (*E. agglomerans*), *Cellulomonas* e *Rhizobium* tais como *R. japonicum*, *R. leguminosarum*, *R.phaseoli*, *R. trifolli* e *Rhizobium* sp. Estas bactérias foram capazes de degradar taninos condensados e algumas utilizaram as catequinas como única fonte de carbono.

Bhat et al. (1997) estudaram a capacidade do fungo *Aspergillus niger* van Tieghem MTCC 2425 tolerar e crescer em um meio contendo várias concentrações de taninos hidrolisáveis (Ácido tânico) e condensados (Quebracho – catequina) quando usados como única fonte de carbono. O fungo foi exposto a concentrações que variaram de 0 a 150 g/L. A linhagem apresentou crescimento satisfatório quando exposto ao ácido tânico atingindo o máximo crescimento em 110 g ácido tânico/L apresentando queda após essa concentração. Entretanto em concentrações maiores que 30 g/L de Quebracho (Tanino Condensado) o crescimento fúngico foi inibido, mas não totalmente. Bhat *et al.* (1997) concluem que o fungo é perfeitamente capaz não só de tolerar, mas usar os taninos como única fonte de substrato.

3.3.2.3 Tratamento Anaeróbio de Taninos

Vidal e Diez (2005) estudaram o tratamento anaeróbio de efluentes gerados no processamento de madeira. Efluentes desse tipo possuem, quase sempre, características semelhantes como, por exemplo, a presença de compostos fenólicos, DQO elevada e polímeros de alta massa molecular (taninos). O estudo baseou-se nos dados levantados pelos ensaios de toxicidade metanogênica dos efluentes dos processos de produção de compensado e papel kraft. Dois lodos anaeróbios foram utilizados: um de uma indústria de álcool (lodo floculento) e outro de uma destilaria (lodo granular). Nos ensaios de Atividade Metanogênica, utilizou-se uma quantidade de Ácidos Graxos Voláteis (AGV) necessária para se obter DQO de 3,8 g/L. Os testes foram feitos com 2gSSV/L de cada tipo de lodo separadamente como inóculo. Para avaliar a biodegradação anaeróbia do efluente gerado no processamento de compensado, um reator UASB foi inoculado com 20 g SSV lodo granular/L. O reator foi operado por 275 dias a uma temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$ com carga orgânica de 0,34g DQO/L.d. O efluente era ácido (pH entre 3,5 e 4,5) e possuía altos valores de DQO (variando entre 14,9 e 31,6 g/L) além de cor intensa (entre 17650 e 21325 U Pt/Co), principalmente devido à lignina e aos compostos tânicos - as concentrações de lignina e taninos variaram de 760 a 1880 mg/L. Os autores não discriminaram os tipos de taninos (hidrolisáveis e condensáveis), nem afirmaram qual seria a concentração real para os taninos. Supõe-se que os autores consideraram que as ligninas, taninos hidrolisáveis e condensáveis afetam igualmente o processo anaeróbio. Essa consideração pode ser válida se houver conhecimento prévio da natureza desses compostos orgânicos, o que na prática raramente acontece. A eficiência de degradação anaeróbia do efluente foi entre 10 e 30% sem nenhuma remoção considerável de cor. Os autores atribuíram à baixa remoção de DQO, e quase nenhuma remoção de cor, à complexidade do efluente. Esse efluente tem características semelhantes ao LCCV: caráter ácido, alta concentração de DQO e taninos, o que indica um grau de toxicidade maior ao tratamento anaeróbio.

Vijayaraghavan e Ramanujam (1999) estudaram os efeitos da presença de cloretos e taninos condensados no tratamento anaeróbio de efluente de indústria madeireira. O objetivo foi remover matéria orgânica de um efluente

contendo taninos e alto teor de cloretos. Foram utilizados dois filtros anaeróbios em série, inoculados com lodo de esgoto doméstico e esterco, operados com três tempos de detenção hidráulica (TDH): 24, 48 e 60 h. Os taninos foram qualificados e quantificados por dois métodos: Thorpe e Tanino-Lignina. Os autores basearam o estudo em três parâmetros: DQO, Taninos e Cloretos. Quando um parâmetro era fixado os outros dois eram deliberadamente variados. As melhores remoções de DQO ocorreram em concentrações de 4500mg de cloreto/L e 790 mg de taninos/L, com porcentagens de remoção de 67% (TDH = 48h) e 80%(TDH = 60 h). O autor não mencionou qual tipo de tanino influenciou mais efetivamente o processo anaeróbio.

Vijayaraghavan e Murthy (1997) estudaram o tratamento de efluentes contendo taninos, cromo e sulfeto usando um filtro anaeróbio ascendente. O reator foi inoculado com lodo de esgoto doméstico e esterco bovino. As linhagens de *Klebsiella pneumonia* e *Klebsiella oxytoca* metabolizaram ácido gálico para pirogallol e este para metano. A DQO afluente variou entre 1500 e 16000mg/L e os tempos de detenção foram de 36, 48 e 60h. Concentrações de taninos superiores a 914 mg/L apresentaram efeito tóxico, reduzindo a remoção de DQO. Concentrações de sulfeto de até 180mg/L e cromo de até 140mg/L não afetaram, significativamente, o processo. A melhor remoção foi alcançada no tempo de detenção de 36h, com remoção de 80%. Vale ressaltar que o afluente foi pré-tratado, mas o pré-tratamento não foi descrito, e os autores consideraram apenas taninos hidrolisáveis como sendo causadores de inibição da metanogênese.

Fernández et al. (2001) investigaram a possibilidade do tratamento anaeróbio do efluente de uma indústria madeireira, em uma planta piloto industrial que compreendia um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Leito Filtrante (Upflow Sludge Bed Filter - USBF) e uma unidade de floculação e coagulação como pré-tratamento. O efluente possuía concentrações de 40g DQO/L, açúcares 17g/L, carboidratos 27,5 g/L e taninos 1,46g/L. A carga orgânica do reator foi aumentada gradativamente de 1,0 Kg DQO/m³ d até atingir 8,5Kg DQO/m³ d, alcançando uma remoção de DQO 90 a 93% à temperatura de 37°C. A vazão de recirculação foi ajustada de modo que a velocidade ascensional estivesse em torno de 0,5 m/h. A atividade

Metanogênica Específica (AME) variou de 0,4 a 0,6 g DQO/gSSVd. Os autores preocuparam-se em determinar a inibição por compostos fenólicos, que representavam aproximadamente 10% da DQO afluente ao reator (3 a 4 gDQOfenólicos/L). Remoções de compostos fenólicos de quase 90% e de aproximadamente 92% de DQO foram conseguidas. Os autores afirmaram que os taninos, apesar de exercerem efeitos inibitórios, neste caso, foram quase totalmente removidos. Por outro lado, Soto et al. (1991) afirmaram que os taninos foram apenas recalcitrantes, não havendo inibição da atividade anaeróbica. O efluente tratado por Fernández et al. (2001) possui características parecidas com as do LCCV no que diz respeito à DQO elevada, à presença de açúcar e taninos, embora em concentrações menores. É importante observar que os autores não diferenciaram o tipo de tanino presente no efluente. É possível que um dos fenômenos evidenciados por Fernández et al. (2001) e Soto et al. (1991) ocorra durante o tratamento do LCCV, ou seja, que os taninos sejam parcialmente removidos ou simplesmente deixem o processo sem exercer nenhum tipo de inibição.

López-Fiuza et al. (2003) estudaram o comportamento de três reatores UASB tratando efluentes que continham extratos tânicos. Os reatores foram alimentados com concentrações crescentes de taninos e suas performances foram avaliadas em termos de DQO. Cada reator possuía volume útil de 0,18 L e foram operados a temperatura de 37°C por 210 dias, com tempo de detenção hidráulica de 2 dias. Três tipos de taninos foram estudados, sendo dois condensados (quebracho e Acácia) e um hidrolisável (pinhão). As cargas orgânicas de cada reator variaram entre 2,5 e 3,0 KgDQO/m³ d. O efluente sintético continha 5 g/L de glicose, 5 g/L de NaHCO₃, macro e micronutrientes. Os reatores foram operados por 50 dias até receber a primeira carga de taninos. A partir desta primeira fase, cada reator passou a receber gradativamente concentrações de taninos que variavam de 0,1g/L até 1,0g/L. Os efeitos sobre os reatores foram monitorados através da relação ácidos graxos voláteis totais/ alcalinidade total (AGVT/AT) e remoção de DQO. Os taninos hidrolisáveis foram mais eficientemente degradados que os condensados, embora em concentrações próximas a 1,0 g/L eles causassem instabilidade no reator. As remoções dos taninos hidrolisáveis ficaram em torno

de 60%. Os taninos condensados foram considerados inibidores em todas as concentrações. Os autores preocuparam-se em discriminar os taninos que causavam maior inibição no processo anaeróbio e perceberam que os três tipos de taninos causavam distúrbios, embora os hidrolisáveis fossem mais biodegradáveis. Considerando que as eficiências de remoção não passam de 20% para taninos condensados e 60% para hidrolisáveis isso parece ratificar a forte característica inibidora dos taninos condensados (BHAT et al. 1998).

Vidal et al. (2001) estudaram o efluente de uma indústria de papel localizada no Chile, que usava a espécie vegetal conhecida como *Pinus radiata* como matéria prima. O efluente continha cerca de 350 mg /L de fenóis totais, 1,9 mg DQO/L era conferida pelos taninos e 64 mg DQO/L por ligninas. Dois reatores foram utilizados no experimento: um UASB operado com carga orgânica volumétrica (COV) de 1,7 g DQO/L.d e um filtro anaeróbio operado com 1,2 gDQO/L.d. A COV do reator UASB foi aumentada gradualmente até 3,1 gDQO/Ld e seu tempo de detenção hidráulica foi aumentado de 12 para 15h. A remoção de DQO foi em torno de 40% enquanto a remoção de compostos fenólicos foi de 30% e para taninos 29% . A alcalinidade total variou entre 1000 e 1500 mg CaCO₃/L e a relação AGV/ alcalinidade total foi menor que 0,3 durante os 350 dias de experimento. A COV do filtro biológico foi aumentada gradualmente de 1,2 para 3,3 g DQO/L d durante 295 dias de operação. A remoção de compostos fenólicos variou entre 30 a 45 % enquanto que a remoção de DQO ficou em torno de 49% e para taninos e ligninas variou entre 38 e 45%. Os autores afirmaram que as baixas eficiências de remoção de DQO e compostos fenólicos deveram-se à característica tóxica do efluente e acrescentaram que a atividade metanogênica específica do lodo anaeróbio diminuiu em 77% até o final da operação, contudo não atribuíram claramente esse comportamento ao tipo de tanino presente no efluente tratado. Uma investigação sobre os tipos de taninos no efluente poderia elucidar questões sobre toxicidade já que taninos condensados são mais difíceis de tratar biologicamente do que hidrolisáveis (BHAT et al. 1998).

3.3.3 Atividade Metanogênica Específica

Para Akarsubasi et al (2006) o entendimento da ecologia microbiana e sua atividade são quesitos essenciais para a operação eficiente de reatores UASB. Assim tornam-se necessários testes específicos que determinem principalmente a quantidade de atividade da população metanogênica nos reatores anaeróbios. Os testes de AME, mesmo sem padronização (POETSCH & KOETZ 1998), informam sobre a atividade metabólica do consórcio metanogênico, além de dar dados importantes sobre a carga orgânica máxima a ser aplicada e condições ótimas de operação de reatores anaeróbios.

O teste de AME consiste em confinar certa quantidade de lodo, substrato prontamente disponível (ideal) e nutrientes, medindo-se assim a máxima produção de metano em razão das condições ótimas oferecidas a biomassa.

Segundo Poetsch & Koetz (1998) o teste de AME, concomitantemente com a concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), permite estimar a produção de metano em lodos anaeróbios. O teste é calculado a partir da medição direta da produção de metano por unidade de biomassa (SSV) e tempo. Realizado geralmente em frascos de reação em batelada, as condições ótimas devem ser garantidas a fim de se obter a medição real da máxima produção de metano. Exemplos de condições indispensáveis são o ambiente anaeróbio em que o lodo é confinado, a concentração suficiente de macro e micronutrientes, concentração adequada de substrato e lodo anaeróbio, agitação e controle da temperatura (MONTEGGIA, 1991).

Além da medida de atividade metanogênica, Chernicharo (1997) sugere o uso deste parâmetro para avaliar o comportamento da biomassa sob efeito de compostos supostamente inibidores, determinar a toxicidade relativa de compostos químicos presentes em efluentes líquidos, estabelecer o grau de degradabilidade de um efluente com base na atividade anaeróbia, monitorar as mudanças de atividade do lodo devido a uma possível acumulação de materiais inertes após longos períodos de operação de reatores, determinar a carga orgânica máxima que pode ser aplicada a um determinado tipo de lodo proporcionando uma aceleração do processo de partida de sistemas de tratamento, e avaliar parâmetros cinéticos.

3.3.4 Toxicidade

Uma etapa fundamental no estudo sobre o tratamento anaeróbio de efluentes contendo taninos são os testes de toxicidade que determinam o grau de inibição que um efluente causa no consórcio metanogênico. Embora sem padronização, estes testes são imprescindíveis e largamente empregados para caracterização de efluentes (industriais e domésticos) e substâncias específicas (WANG et al. 1997; SOSSA et al. 2004). Exemplo claro de aplicação é o estudo realizado por Koster et al. (1986) para avaliar a influência do pH na máxima atividade metanogênica acetoclástica e o tamponamento que garanta um ensaio com pH entre 6 e 8. Parkin et al. (1983) reportaram em seu estudo resultados obtidos com testes de diversos contaminantes e concluíram que a diminuição da produção de metano e a duração da “phase lag” estão relacionadas ao tipo de toxicante, concentração e período de exposição. Soto et al. (1993) simularam diversas condições para os testes de toxicidade, tais como, atmosfera inerte, variação das proporções de substratos e principalmente ajustes por modelos matemáticos que descrevessem o experimento adequadamente.

Outra contribuição fundamental para os testes de toxicidade foi dada por Owen et al. (1979) que estudaram, entre outras coisas, os pré-tratamentos empregados aos efluentes. Eles presumiram que a produção de gás devido ao metabolismo das culturas selvagens, presentes originalmente, poderia comprometer as medidas reais do gás produzido e resolveram experimentar pré-tratamentos alcalinos e térmicos. Em síntese, variaram a temperatura dos pré-tratamentos (de 100 a 250 °C) e acompanhavam a eficiência de conversão de DQO em metano. Eles constataram que as maiores conversões de metano ocorreram no pré-tratamento cuja temperatura era de 250 °C, os autores supuseram que houve quebra de moléculas ou outra alteração causada no meio.

Ainda se discute muito a respeito dos mecanismos de inibição dos taninos sobre os microrganismos. Para Mingshu et al. (2006) o principal efeito tóxico dos taninos está relacionado com sua capacidade de precipitar proteínas (pectinase, amilase, lipase, protease e celulase). Esse efeito parece estar

relacionado com o elevado peso molecular dos taninos polimerizados enquanto seus monômeros e dímeros são aparentemente mais suscetíveis à degradação microbiológica. Semelhantemente, Field e Lettinga (1986) observaram que o polímero de ácido tânico foi significativamente mais tóxico que seu monômero. No entanto, este comportamento não ocorreu quando o tanino utilizado foi ácido gálico. Deve-se notar que os taninos utilizados foram taninos hidrolisáveis. López-Fiuza et al. (2003) concluíram que o efeito inibidor dos taninos condensados era maior que o hidrolisável utilizado.

Embora não haja descrição clara sobre os mecanismos envolvidos na toxicidade dos taninos (hidrolisáveis e condensados), Field et al. (2002) relacionam algumas possíveis razões como, por exemplo, ausência da capacidade biodegradativa dos microrganismos, condições termodinâmicas desfavoráveis e perda da funcionalidade celular que pode ser causada pela natureza das substâncias químicas.

Field e Lettinga (1986) estudaram a toxicidade anaeróbia de um tanino hidrolisável (ácido galotânico) e um monômero de tanino hidrolisável (ácido gálico). Os autores utilizaram um lodo granular anaeróbio coletado de um reator UASB tratando efluentes derivados do beneficiamento de batata. A concentração de sólidos voláteis (SV) do lodo anaeróbio, nos experimentos em batelada era de 1,0 a 1,5 g/L. O experimento foi conduzido em frascos de 0,5 L. A proporção do substrato utilizado nos frascos era 100:100:100 g de acetato: propionato: butirato por Kg solução resultando numa relação de 24,3:34,4:41,3% respectivamente, em termos de DQO. A produção de metano foi monitorada através de garrafas Marriotte contendo solução de 3% de NaOH. Em cada frasco foi adicionado lodo anaeróbio (1,11g SV/L), meio basal que continha macro e micronutrientes e substrato composto pelos ácidos graxos voláteis (AGV) citados anteriormente. Os frascos receberam substrato na concentração 4,17 g DQO/L que era substituído gradativamente por ácido galotânico ou pirogalol em concentrações que variaram de 0 a 6000 mg/L. Em seguida foi injetado N₂ no interior da garrafa para garantir atmosfera inerte e evitar interferência do oxigênio. Os autores determinaram que 50% da inibição (IC₅₀) para ácido galotânico foi atingido em 700 mg/L. A toxicidade gerada pelo ácido galotânico deve-se provavelmente ao seu alto peso molecular (1701 Da)

que lhe confere uma estrutura complexa (polimérica) sendo necessário primeiramente sua redução a unidades menores antes de ser assimilado pelo metabolismo das bactérias. Os dois monômeros derivados do ácido tânico (ácido gálico e pirogalo) apresentaram atividades similares às do controle. O IC_{50} de ambos monômeros foi de aproximadamente 4,0 g/L, demonstrando serem bem menos tóxicos à atividade metanogênica após 19 dias em contato com o lodo anaeróbio. O ácido tânico, embora prontamente biodegradável, é altamente tóxico à atividade metanogênica. A toxicidade em muitos casos resulta na perda da atividade que é lentamente, ou completamente, perdida ao longo do tempo. Os autores sugerem que a toxicidade por taninos é resultante do efeito sinérgico da precipitação de proteínas e à complexidade de suas moléculas.

Esse fenômeno também foi observado por Vidal et al. (2001), que estudaram a degradação anaeróbia de um efluente rico em taninos e ligninas. Para os autores foi evidente que o tratamento anaeróbio é incapaz de biodegradar compostos com pesos moleculares de 25000 Da.

Vidal e Diez (2005) testaram a toxicidade de três efluentes da indústria madeireira do Chile a dois lodos anaeróbios coletados em dois reatores UASB, tratando efluentes da indústria de álcool. Os efluentes continham elevadas concentrações de DQO (31,6 g DQO/L), Fenóis (1,1 g/L) e Taninos – Ligninas (1,9 g/L). Os experimentos foram conduzidos usando como substrato uma combinação entre ácido acético (2 g/L), ácido propiônico (0,5 g/L) e ácido butírico (0,5 g/L) fornecendo ao meio uma concentração de 3,8g DQO- AGV/L. Foi adicionado a cada frasco 100 mg de $Na_2S \cdot 9H_2O/L$ para reduzir o meio e eliminar a presença de O_2 . Além disso, N_2 foi insuflado no interior da garrafa para garantir a atmosfera inerte do experimento e em seguida foi mantido a 37°C. As concentrações de efluentes da produção de compensado, papelão e papel, usadas na primeira e segunda alimentação, foram: 10, 25, 50 e 100% (v/v). Os autores perceberam uma inibição no tratamento anaeróbio e concluíram que se deveu ao fato destes efluentes serem originalmente ricos em taninos e ligninas polimerizados, com pesos moleculares iguais ou superiores a 25000 Da.

3.3.5 Tratamento Combinado

Jiménez, Borja e Martin (2002) estudaram a viabilidade do sistema de tratamento combinado aeróbio-anaeróbio tratando efluente oriundo de fermentação alcoólica de melão de beterraba na Espanha. Os autores quantificaram a concentração de ácido tânico (tanino hidrolisável) do efluente em cerca de 0,450 g/L e a DQO do efluente era de 80,5 g DQO/L. As amostras foram congeladas a -20°C e em seguida parâmetros como: pH, sólidos, DQO, ácidos voláteis, alcalinidade, compostos fenólicos totais (ácido gálico) e cor foram determinados. Os testes de degradação aeróbia foram realizados em frascos de vidro, esterilizados, de 250 mL com 100 mL de melão de beterraba diluído a 50% e em seguida agitados a 100 rpm a 22°C . Ar foi injetado a uma taxa de 3 L/h para cada litro de melão durante 5 dias. O tratamento anaeróbio foi realizado através de dois reatores de 1L, alimentados inicialmente com 750mL de solução sintética contendo peptona, extrato de levedura e cloreto de sódio. Os reatores foram inoculados com lodo de uma indústria de digestão anaeróbia de vinhaça. O volume de metano foi medido através de frascos Mariotte de 5L contendo NaOH 3M para a lavagem do CO_2 . Em seguida os reatores foram alimentados com melão com cargas orgânicas que variaram entre 1,5 a 7,5 gDQO/Ld. O tratamento aeróbio removeu 40% da cor, a remoção de compostos fenólicos totais atingiu 70% e a remoção de DQO ficou em torno de 52,1 a 50,7 %. O tratamento anaeróbio removeu 93% da DQO e o rendimento de metano ficou em torno de 305mL por grama de DQO removida. O sistema combinado conseguiu remoções mais elevadas em torno de 96,5% de DQO e uma diminuição no TDH (de 10 para 4 dias).

Frigon et al. (2003) analisaram o tratamento de efluentes de serrarias através de um reator UASB seguido de um sistema de lodos ativados e um reator aeróbio com leito fixo. A corrente efluente do reator UASB foi dividida e enviada aos reatores aeróbios. O UASB foi inoculado com lodo granular de uma indústria de processamento de alimentos e os outros dois com lodos ativados de tratamento de esgoto doméstico. A DQO afluente ao UASB variou entre 12 e 26g/L, sendo que quase 67% eram devido aos ácidos graxos voláteis presentes no efluente. As concentrações de compostos fenólicos atípicas (5mg/L) não inibiram significativamente o processo. As cargas

orgânicas variaram entre 5,5 e 13,8 gDQO/Ld para o reator anaeróbio e 1,8 a 13,2 gDQO/Ld para os reatores aeróbios. A remoção de DQO no reator UASB melhorou quando a carga orgânica foi diminuída de 13,8 para 7,0 g/Ld alcançando 89% de remoção de DQO. Em conjunto com o tratamento aeróbio o sistema alcançou 98% de remoção de DQO. A constituição química do efluente tratado foi muito peculiar, haja vista a baixa concentração de compostos fenólicos e a alta concentração de AGV, o que pode ter contribuído para que o sistema alcançasse índices elevados de remoção. Os compostos fenólicos são conhecidamente agentes inibidores do processo anaeróbio, mas em baixas concentrações, como neste caso, não costumam causar danos ao processo. A presença de AGV no efluente pode garantir a quantidade de substrato necessária para a bioquímica das bactérias. Entretanto é preciso que haja tamponamento adequado a fim de evitar o abaixamento do pH o que causaria o colapso do processo

Reemtsma e Jekel (1997) estudaram a eficiência do sistema combinado de tratamento aeróbio seguido de anaeróbio para efluentes contendo taninos produzidos pela German Tannery (indústria de produtos para curtumes). A German Tannery conduzia seu efluente para um tanque de equalização (TDH = 2 d) onde era adicionado um álcali para evitar a formação de sulfeto de hidrogênio, deste tanque foram retiradas as amostras utilizadas nos experimentos. O tratamento anaeróbio foi realizado em dois reatores operados em paralelo, um reator de acidificação com volume de 4L e outro Reator Anaeróbio de Leito Fixo para a metanogênese com volume de 7,9 L. Cada reator foi alimentado com 4L/d de efluente. Durante o segundo ano de operação, cloreto de ferro foi adicionado para remover sulfeto, inibidor da metanogênese (VIJAYARAGHAVAN 1997). Dois reatores aeróbios foram ligados na saída de cada reator anaeróbio: “reator aeróbio em cascata” e um “reator aeróbio de coluna de bolhas” dando um tempo total de residência do efluente de 5 dias. Todas as amostras foram filtradas em membrana de 45 µm o que pode ter retido também algumas macromoléculas dissolvidas descaracterizando o efluente. Segundo os autores, o tratamento conjunto removeu 85% do carbono orgânico dissolvido. Foram detectadas 200 substâncias classificadas em 12 classes. Os autores não se preocuparam em

determinar especificamente quais, potencialmente, poderiam causar inibição e não fizeram qualquer menção sobre a carga orgânica dos reatores ou outros parâmetros de operação.

Di Iaconi et al. (2001) estudaram o tratamento de efluentes contendo tanino combinando degradação biológica, realizada em um Reator Seqüencial em Batelada com Biofilme (SBBR) com oxidação química por ozônio. O efluente estudado era originado de uma estação de tratamento de efluentes industrial contendo tanino, localizada em Santa Croce - Pisa, Itália, e possuía DQO em torno de 4g/L, e alta condutividade elétrica causada pela elevada concentração de cloretos. O reator possuía forma cilíndrica com fluxo ascendente e volume útil de 16L; a recirculação do efluente era mantida em 100L/h para garantir a distribuição homogênea do substrato e dos microrganismos ao longo do leito do reator constituído de fragmentos de plástico. O experimento possuía quatro fases: enchimento, anóxica – anaeróbia, aeróbia e esvaziamento sendo dividido em dois períodos com e sem ozonização. Durante a partida, o afluente foi diluído para permitir a aclimação dos microrganismos. Os resultados obtidos pelos autores revelam a eficiência do sistema seguido da oxidação por ozônio que alcançou remoções de 97% de DQO, 98% de NH_4 e 99,9% de Sólidos Suspensos Totais. Um fato relevante no estudo foi a baixa produção de lodo (0,03 Kg SST/Kg DQO removida). Vale ressaltar que as remoções obtidas devem-se em grande parte à oxidação por ozônio, conhecidamente um poderoso redutor de matéria orgânica, seu alto custo não é levado em consideração (cerca de 8,7 mg O_3 feed/min – vazão utilizada).

3.4 REATORES ANAERÓBIOS

3.4.1 Digestão anaeróbia

A decomposição anaeróbia é, pois, um processo biológico envolvendo diversos tipos de microrganismos, na ausência do oxigênio molecular, com cada grupo realizando uma etapa específica, na transformação de compostos orgânicos complexos em produtos simples. Na decomposição anaeróbia da

matéria orgânica, uma larga variedade de bactérias hidrolisa e converte o material complexo em compostos de menor peso molecular. Entre os compostos de menor peso molecular formados, os principais são os ácidos graxos de cadeia pequena tais como o acético, o propiônico e o butírico. Segundo van Haandel e Lettinga (2004), o acúmulo destes ácidos pode ter um efeito deletério sobre a digestão anaeróbia se a capacidade de tamponamento for insuficiente e o pH descer para níveis desfavoráveis (pH abaixo de 6,5).

No processo anaeróbio dois grupos de bactérias trabalham em harmonia para realizarem a decomposição da matéria orgânica. As bactérias acidogênicas conduzem à degradação ácida e, então, as bactérias metanogênicas completam a conversão em metano e dióxido de carbono. Quando a população de bactérias metanogênicas é suficiente e as condições são favoráveis, elas utilizam os produtos finais das bactérias acidogênicas nas mesmas taxas em que estas o produzem. Assim, ácidos não são acumulados, mantendo as condições de tamponamento e o pH em níveis favoráveis às bactérias metanogênicas. Sob estas condições a taxa de ácidos voláteis presentes em lodos em processo de digestão anaeróbia varia de 50 a 250 mg/L, expressa como ácido acético (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Segundo Lettinga (1980) o processo de digestão anaeróbia envolve uma complexa cadeia alimentar, na qual matéria orgânica é sequencialmente degradada por uma ampla variedade de microrganismos. O consórcio biológico envolvido converte matéria orgânica complexa em metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e água (H_2O). O processo de digestão pode ser subdividido nas seguintes fases:

- Hidrólise: Fase na qual as enzimas excretadas por bactérias fermentativas convertem a matéria orgânica complexa em compostos orgânicos mais simples capazes de atravessar a parede celular das bactérias.
- Acidogênese: Onde os compostos hidrolisados presentes nas células das bactérias fermentativas são convertidos a compostos elementares. Os compostos obtidos durante esta fase incluem ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido láctico, CO_2 , H_2 , NH_3 e H_2S .

- Acetogênese: Onde os produtos da fase acidogênese são convertidos em acetato, hidrogênio (H_2) e gás carbônico (CO_2).
- Metanogênese: Onde acetato, hidrogênio e álcoois são convertidos a metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2).
- Sulfetogênese: fase na qual as bactérias redutoras de enxofre, presente no meio, reduzem o sulfato a sulfeto produzindo sulfeto de hidrogênio (H_2S).

3.4.1.1 Hidrólise

A hidrólise pode ser definida como um processo no qual substratos poliméricos complexos, particulados ou dissolvidos, são convertidos a monômeros e dímeros por ação de enzimas, tornando-os prontamente disponíveis às bactérias acidogênicas (LETTINGA 1980).

Durante a digestão de substratos complexos, a hidrólise é usualmente a primeira etapa. Embora em alguns casos seja necessária uma etapa preparatória para tornar a hidrólise possível. Um exemplo clássico é a digestão de lodo biológico onde a hidrólise é precedida pela morte e “lise” (quebra) da biomassa. A hidrólise é promovida por enzimas extracelulares que são produzidas pelas bactérias acidogênicas disponibilizando assim seus substratos (CHEN 2007).

3.4.1.2 Acidogênese

A acidogênese consiste no processo microbiológico no qual compostos orgânicos sofrem ação de bactérias específicas (acidogênicas) que através de suas enzimas degradam a matéria orgânica. O equilíbrio dessas reações (oxidação-redução) é garantido quando há um doador e um receptor para cada elétron no meio. As bactérias fermentativas podem usar seus próprios produtos de reação como aceptores de prótons (H^+) utilizando etanol, por exemplo, ou podem utilizar os prótons provenientes do hidrogênio molecular por meio de ação enzimática (CHEN 2007). As acidogênicas compreendem um vasto número de bactérias anaeróbias fermentativas. No lodo anaeróbio elas formam

uma cultura mista de bactérias anaeróbias estritas e facultativas. Exemplos de bactérias fermentativas são aquelas pertencentes aos gêneros *Clostridium* e *Bacteroids*.

3.4.1.3 Acetogênese

A acetogênese é a fase caracterizada pelas transformações dos ácidos (produtos da fase acidogênese) em acetato (CH_3COOH), hidrogênio (H_2) e gás carbônico (CO_2) por meio das bactérias acetogênicas. Aproximadamente 70 por cento da DQO originalmente presente converte-se em ácido acético, enquanto o restante da capacidade de doação de elétrons é concentrado no hidrogênio formado. Dependendo do estado de oxidação do material orgânico a ser digerido, a formação de ácido acético pode ser acompanhada pelo surgimento de dióxido de carbono ou hidrogênio que pode ser utilizado diretamente pelas bactérias metanogênicas para a produção de metano (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

3.4.1.4 Metanogênese

A etapa final no processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas archaeas metanogênicas. As metanogênicas utilizam somente um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. A metanogênese, em geral, é o passo que limita a velocidade do processo de digestão como um todo, embora em temperaturas abaixo dos 20°C a hidrólise possa se tornar também limitante (GUJER e ZEHNDER, 1983). Metano é formado a partir do acetato (metanogênicas acetotróficas) ou do H_2/CO_2 (metanogênicas hidrogenotrófica) conforme mostrado a seguir:



3.4.1.5 Sulfetogênese

A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos derivados do enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulforedutoras). As bactérias sulforedutoras são consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos, e vários compostos fenólicos. As bactérias sulforedutoras dividem-se em dois grandes grupos: Bactérias sulforedutoras que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato e bactérias sulforedutoras que oxidam seus substratos completamente até o gás carbônico (van HAANDEL e LETTINGA, 1994). A Figura 8 apresenta um resumo do fluxo do carbono em sistemas anaeróbios.

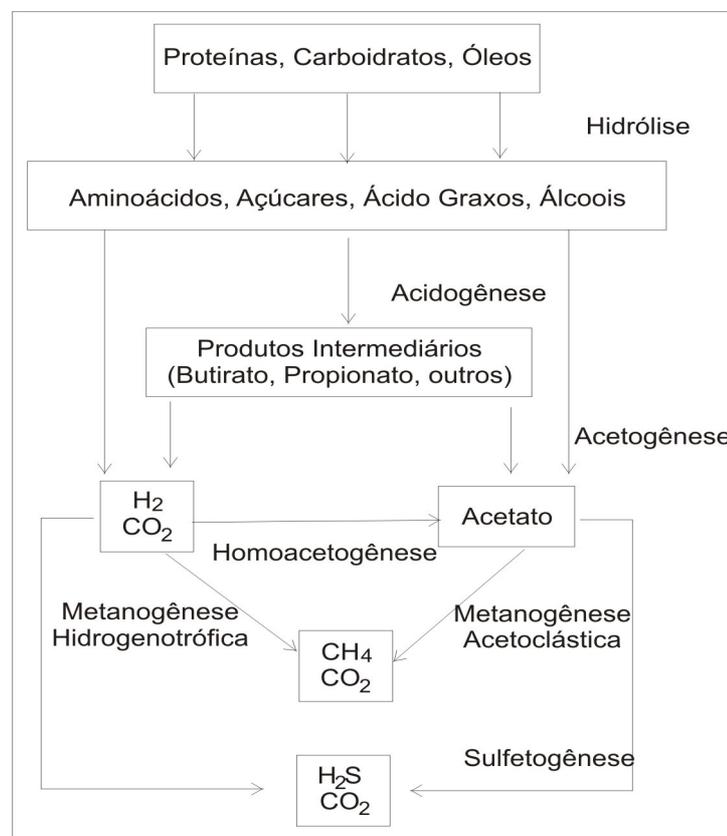


Figura 8 – Representação simplificada das atividades da fermentação anaeróbia

3.4.2 Condições ambientais

Segundo Hirata (1997) a variabilidade que pode ocorrer em sistemas anaeróbios se deve a causas aleatórias como, por exemplo: sobrecarga orgânica ou hidráulica, aparecimento de substâncias tóxicas orgânicas ou inorgânicas no afluente, mudanças significativas nas condições ambientais como temperatura, pH, e outras que podem afetar o sistema biológico.

3.4.2.1 Efeito do pH

O pH influi diretamente na estrutura terciária das enzimas, que é responsável pela especificidade da proteína que a torna apta, ou não, a catalisar uma reação. A variação do pH pode desnaturar (ou desativar) as enzimas. Por isso todas as enzimas têm seu próprio pH ótimo para atividade. O pH também afeta a solubilidade e estrutura dos substratos presentes no meio (LETTINGA 1980).

Uma alta taxa de metanogênese ocorre somente quando o pH se mantém em uma faixa próxima do valor neutro. Por isso o controle do pH nos reatores anaeróbios é de extrema importância. Um pH menor que 6,3 ou maior que 7,8, provoca uma diminuição da taxa de metanogênese (van HAANDEL e LETTINGA, 1994). A instabilidade no reator poderá acontecer se os ácidos produzidos na acidogênese não estiverem sendo removidos na metanogênese, ocasionando o chamado “azedamento” do reator, caracterizado pela elevada produção de ácidos.

A alcalinidade e os ácidos voláteis têm uma relação direta estabelecida na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia e em tamponar o pH quando houver acúmulo de ácidos voláteis. O sistema carbônico (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) exerce grande importância na estabilidade do pH, sendo que para valores entre 6,5 e 7,5, a alcalinidade presente se deve aos bicarbonatos (HCO_3^-). As principais fontes de alcalinidade são as proteínas que liberam amônia e o acetato que gera bicarbonato (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

3.4.2.2 Efeito da temperatura

Assim como o pH, a temperatura afeta a atividade das enzimas, por isso todas as enzimas têm sua própria temperatura ótima. A temperatura também muda a solubilidade do substrato especialmente quando lipídios estão presentes no meio. Lipídios e seus produtos hidrolisados, ácidos graxos são mais solúveis em água a altas temperaturas. Isto torna os lipídios mais acessíveis às enzimas. Entretanto, a alta solubilidade de ácidos graxos pode tornar-se tóxica à atividade metanogênica. Os ácidos graxos de cadeia curta ficam retidos na parede celular e se acumulam impedindo que nutrientes cheguem ao interior da célula levando a inibição da atividade metanogênica.

3.4.2.3 Efeito do tempo de detenção do lodo

O tempo de detenção do lodo contribui para a composição da biomassa no reator. Em baixos tempos de detenção do lodo (< 3 dias) somente bactérias de crescimento rápido, como as acidogênicas, estarão presentes no interior do reator. Sem a presença de bactérias metanogênicas os ácidos graxos voláteis que são produzidos pela acidogênese não são convertidos a metano ocasionando o abaixamento do pH e conseqüente “azedamento” do reator.

3.4.3 reatores de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e leito de lodo, também conhecidos por UASB, foram desenvolvidos por Lettinga et al. (1980) para serem operados com cargas orgânicas elevadas, em comparação a outros sistemas anaeróbios, devido ao desenvolvimento de um lodo granular denso, que se concentra no fundo do reator (METCALF E EDDY 2003). A concentração de biomassa no reator é bastante elevada (em geral 40gSSV/L) e, por isso, o volume requerido para as unidades é bem reduzido em comparação com outros sistemas de tratamento.

O reator é normalmente constituído de um separador trifásico sólido/líquido/gás na parte superior, que confere ao sistema elevada capacidade de retenção de sólidos. Isto habilita o reator UASB a operar com baixos tempos de detenção hidráulica e elevados tempos de retenção celular.

O perfil de sólidos no reator varia de muito denso, onde partículas granulares sedimentam rapidamente próximas ao fundo (leito de lodo), até um lodo mais disperso e leve, próximos ao topo do reator (manta de lodo). Um lodo anaeróbio de boa qualidade pode ser conseguido durante o processo cuidadoso de partida do sistema, em que haverá uma seleção prévia da biomassa. O lodo mais leve, de má qualidade, será arrastado para fora do sistema, enquanto o lodo de boa qualidade é retido. O lodo mais pesado normalmente apresenta uma concentração de sólidos totais na ordem de 40 a 100 g ST/L (CHERNICHARO, 1997).

Os sólidos sedimentam na parte superior da estrutura cônica ou piramidal, escorrendo pelas paredes até retornarem ao corpo do reator. Como as bolhas de gás não atingem a zona de sedimentação, a separação sólido-líquido não é prejudicada. A produção de lodo é pequena e este sai estabilizado (VON SPERLING 1996). O reator UASB desempenha simultaneamente várias funções. Nele ocorre a sedimentação dos sólidos suspensos do efluente que ficam retidos no manto espesso de lodo biológico. Também ocorre a digestão da parte sólida retida (lodo da água residuária e parte da biomassa), resultando em um lodo bem estabilizado. Por fim, existe a degradação biológica da parte solúvel do efluente (KATO et al. 1999).

O gás gerado, ao atingir o separador interno, através de defletores, é encaminhado à saída no topo do reator. O líquido contendo partículas em suspensão e, eventualmente, o lodo disperso da manta de lodo, escoam através da abertura entre placas do separador trifásico, atingindo a zona de decantação. Nessa zona, os sólidos em suspensão retornam a câmara de digestão com o auxílio das paredes inclinadas do separador interno, impedindo o arraste para fora do sistema. O esgoto tratado deixa o sistema por transbordamento no topo do reator.

O processo de tratamento de efluente em reator UASB consiste de um fluxo ascendente do afluente através do leito de lodo denso e de elevada atividade. A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas do reator, leito e manta de lodo, sendo a mistura do sistema promovida pelos fluxos ascensionais do líquido alimentado e dos gases formados.

Chernicharo (1997) e Speece (1995) destacam algumas vantagens dos reatores UASB: facilidade de operação, pequena área para implantação quando comparada à área necessária para uma lagoa, baixa geração de odores, boa estabilização do efluente final, baixo consumo de energia elétrica para a operação em comparação aos processos aeróbios de tratamento de efluentes. Some-se a isso a possibilidade de geração de energia através do biogás, baixo custo de implantação e operação, baixa produção de lodo, eficiência satisfatória de remoção de DQO e DBO, possibilidade de rápido reinício, concentrações elevadas de biomassa dentre outros.

3.5 CO-METABOLISMO

Com base nas características do LCCV (presença de taninos e açúcares), torna-se necessário abordar o tema co-metabolismo visto que, quinonas (estruturas semelhante aos taninos) e açúcares (principalmente glicose) são reconhecidamente aceleradores dos processos biológicos. Quinonas e açúcares portam-se como doadores e receptores de elétrons na dinâmica dos processos anaeróbios, em alguns casos até acelerando o metabolismo.

3.5.1 Glicose

A glicose é um tipo de açúcar redutor de grande importância na bioquímica molecular. Ela é tida como unidade básica para energia celular, ou seja, praticamente todas as funções celulares utilizam a glicose em seus ciclos bioquímicos convertendo-a a moléculas menores (intermediários) utilizando-as em rotas específicas. Nos processos biológicos, ela atua principalmente doando os elétrons necessários para microrganismos atuarem sobre seus substratos. Isso não impede que a glicose seja preferencialmente consumida caso esteja prontamente disponível aos microrganismos.

Azbar et al. (2001), basearam-se em equações termodinâmicas da energia livre de Gibbs, para afirmar que a transformação de glicose a ácidos graxos é uma etapa espontânea. A glicose, embora seja uma molécula com

seis carbonos, pode ser convertida facilmente a uma grande variedade de intermediários metabólicos incluindo acetato, butirato, lactato e etanol.

Exemplo claro da ação da glicose é apresentado por Lu e Hegemann (1998) que estudaram a toxicidade do formaldeído a culturas anaeróbias de um lodo doméstico, em diversas concentrações. Os autores utilizaram efluente real de uma indústria madeireira acrescido de formaldeído e glicose. Os resultados mostraram que na presença de glicose as concentrações máximas de formaldeído, toleradas pelos microrganismos, foram o dobro (400 mg/L) daquelas nos quais só havia efluente e formaldeído (200 mg/L).

Nos estudos de Piringer e Bhattacharya (1998), os efeitos tóxicos do pentaclorofenol (PCP) sobre a degradação anaeróbia de glicose, por um lodo doméstico, foram evidentes. Eles concluíram que mesmo sofrendo inibição detectada pelo aumento da fase "lag", houve remoção de cerca de 99,5% de PCP. Vale ressaltar que o PCP é um clorofenol altamente inibidor.

3.5.2 Quinonas

Para Field et al (2000) as quinonas são produtos da biotransformação e (re)polimerização de fenólicos e compostos aromáticos tais como, ligninas e taninos. Estas estruturas aromáticas altamente condensadas são ricas em quinona e desta forma tornam-se recalcitrantes à biodegradação, exemplo disso é o húmus (composto em grande parte por quinona) permanece no solo de 250 a 1900 anos (Stevenson, 1994). Entretanto as quinonas podem exercer papel importante na degradação anaeróbia. Field et al (2000) enumeram alguns possíveis papéis exercidos pelas quinonas: Aceptor de elétrons para respiração, mediador redox para processos de redução, doador de elétrons a microrganismos.

Vários estudos da redução das substâncias húmicas (entre elas a quinona) apresentam importantes mecanismos para oxidação de substratos orgânicos em ambientes anaeróbios (CERVANTES et al. 2001; PUIG- GRAJALES et al. 2000).

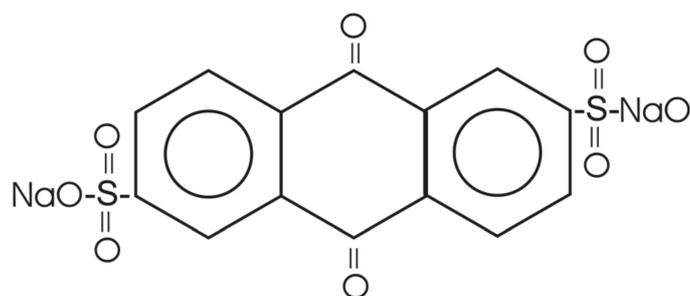


Figura 9 – Estrutura química da AQDS (Quinona)

Cervantes e van der Velde (2000) estudaram o uso das quinonas como aceptores de elétrons em meio contendo compostos fenólicos. Os autores conduziram ensaios de biodegradação anaeróbia utilizando lodo proveniente de um reator UASB de uma destilaria em Nedalco-Holanda. Fenol e *p*-cresol foram utilizados como únicos substratos e quinona (antraquinona-2,6-dissulfonato-AQDS) comoceptor de elétrons. A completa degradação foi baseada na eliminação de compostos fenólicos e recuperação das quantidades estequiométricas de metano, subtraído do volume de gás produzido na fase endógena. Os autores sugerem que as quinonas não atuam oxidando diretamente os compostos fenólicos, mas seus intermediários, como exemplo o benzoato. Além disto, para compostos fenólicos, a redução das quinonas é mais favoráveis termodinamicamente que a própria metanogênese para compostos fenólicos. Isso pode explicar parte do efeito acelerador das quinonas sobre o metabolismo anaeróbio.

Com interesse de estudar alternativas para acelerar as taxas de remoção de cor de efluentes têxteis, van der Zee et al. (2001) utilizou Quinona (AQDS e AH₂DQS) como mediador redox em seus experimentos. Os autores perceberam um aumento de até 16 vezes na descoloração do efluente quando acrescentavam quinona. Para os autores essa capacidade de aceleração pode estar associada à oxidação de outros substratos como acetato, já que os lodos anaeróbios podem desenvolver (ou conter) culturas de bactérias especializadas, que utilizem quinona (AQDS) comoceptor de elétrons para oxidação de substratos hidrogenados e acetato. Um fato importante do estudo refere-se à não influência da quinona na aceleração dos testes de AME, isto quer dizer que não houve efeito nas taxas de atividade metanogênica, mas apenas na descoloração. Resultados semelhantes foram encontrados por Guo

et al. (2006) que utilizaram antraquinona (AQDS) imobilizada em ensaios aeróbios e anaeróbios. Dos Santos (2005) testou o efeito da quinona como mediador redox na remoção de cor de efluentes industriais. O autor constatou que o uso de altas concentrações de AQDS causou inibição da conversão termofílica de acetato e conseqüente inibição da metanogênese.

O comportamento das quinonas nestes estudos sugere que sua atuação é sobre as taxas de reação de oxiredução. Em conjunto com as etapas do processo anaeróbio as quinonas potencializam essas reações podendo causar aceleração da oxidação de substratos e em alguns casos, até aumento nas taxas de remoção de cor.

4.MATERIAS E MÉTODOS

4.1 PRODUÇÃO DO LÍQUIDO DA CASCA DE COCO VERDE

O LCCV é proveniente do processo de beneficiamento da casca. A extração era realizada na unidade piloto de aproveitamento da casca de coco verde da Embrapa Agroindústria Tropical em Fortaleza. Após as etapas de trituração e prensagem o LCCV era coletado, decantado e peneirado para retirada dos sólidos grosseiros. Em seguida o LCCV era armazenado em recipientes plásticos e mantido sob refrigeração a 5 °C. Abaixo a Figura 10 (a) mostra o tipo de triturador, a Figura 10 (b) apresenta a prensa utilizada para extração de LCCV e a Figura 10 (c) apresenta o aspecto do LCCV.

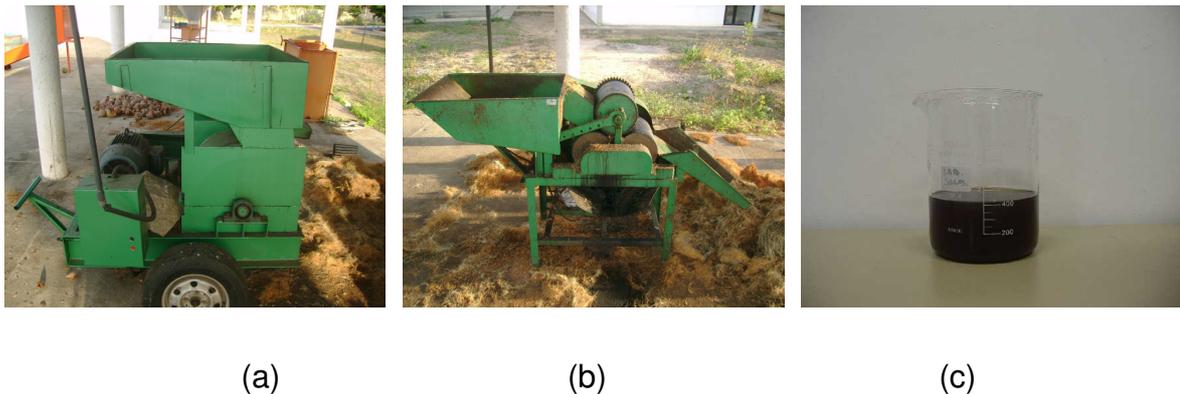


Figura 10- (a) Triturador usado no processo; (b) Equipamento usado para prensagem de casca coco verde – Embrapa Agroindústria Tropical; (c) Líquido da casca de coco verde.

A Figura 11 apresenta o maquinário utilizado na indústria de beneficiamento de coco verde no bairro do Jangurussu. A partir da etapa 4 o reator foi operado utilizando LCCV produzido por estes equipamentos.



(a)

(b)

(c)

Figura 11 – (a) alimentador e triturador; (b) prensa; (c) classificador.

4.2 ENSAIOS DE ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)

Antes e durante a operação do reator UASB foram realizados testes de atividade metanogênica específica (AME) para determinação da capacidade de produção de biogás devido à conversão biológica de matéria orgânica.

Este teste ainda não foi padronizado, mas alguns autores o utilizam com adaptações inerentes ao seu trabalho (POERSCH & KOETZ, 1998). A metodologia descrita por Leitão (2004) foi seguida:

Inicialmente o teor de ST e SV era determinado obedecendo aos procedimentos contidos “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WEF, 2005). Para isso uma alíquota de lodo era tomada do reator, sempre após um breve descarte. A amostragem era realizada de cima para baixo dentre as oito torneiras localizadas no corpo do reator;

Foram utilizados frascos de vidro borossilicato, com volume de 600 mL, sendo que o volume de reação era de 400 mL. Após preenchimento dos frascos com lodo, substrato e nutrientes (ver passos a seguir), os frascos foram lacrados com septos de borracha buti.

A quantidade de lodo anaeróbio era calculada baseando-se na concentração de ST e SV. A princípio, eram adicionados uma certa quantidade do lodo anaeróbio, suficiente para atingir cerca de 5 g ST/L. Posteriormente, os resultados de SV eram utilizados para cálculo da atividade metanogênica específica.

Após inoculação com lodo, adicionava-se 40mL de solução nutritiva (macro e micronutrientes, 10 vezes concentrada, em relação ao descrito nas Tabelas 1 e 2);

Finalmente, acetato de sódio e propionato de sódio (1:1) eram adicionados de modo que a concentração final em cada frasco atingisse 2,5g DQO/L. À mistura era adicionado 0,5g NaHCO₃/L como agente de tamponamento. O volume final da mistura era completado com água destilada até atingir 0os 400 mL de volume útil

Duas injeções de AGV eram realizadas, sendo que a segunda era aplicada quando aproximadamente 75% do substrato era convertida em metano. Desta forma garantia-se que o consórcio metanogênico estaria adaptado ao substrato ao qual estava exposto no teste;

Em outro recipiente era utilizada uma solução de NaOH a 3% (30g/L) para medida do volume de metano (Garrafa de Mariotte). Esta solução é preferencialmente utilizada por reter CO₂ contido no biogás garantindo leitura apenas de metano. Quando os dois frascos eram conectados (por capilares de plástico) então a diferença de pressão entre os recipientes deslocava a coluna da solução (lavagem do gás) sendo pesada em seguida. A massa de solução fornecia o peso do volume deslocado pelo metano produzido no mini-reator;

A primeira, e segunda medição, eram realizados em períodos de 6h após após montagem do experimento. A terceira medição depois de 12h e, as medições seguintes, a cada 24h. A Figura 12 apresenta os frascos de reação utilizados no ensaio.

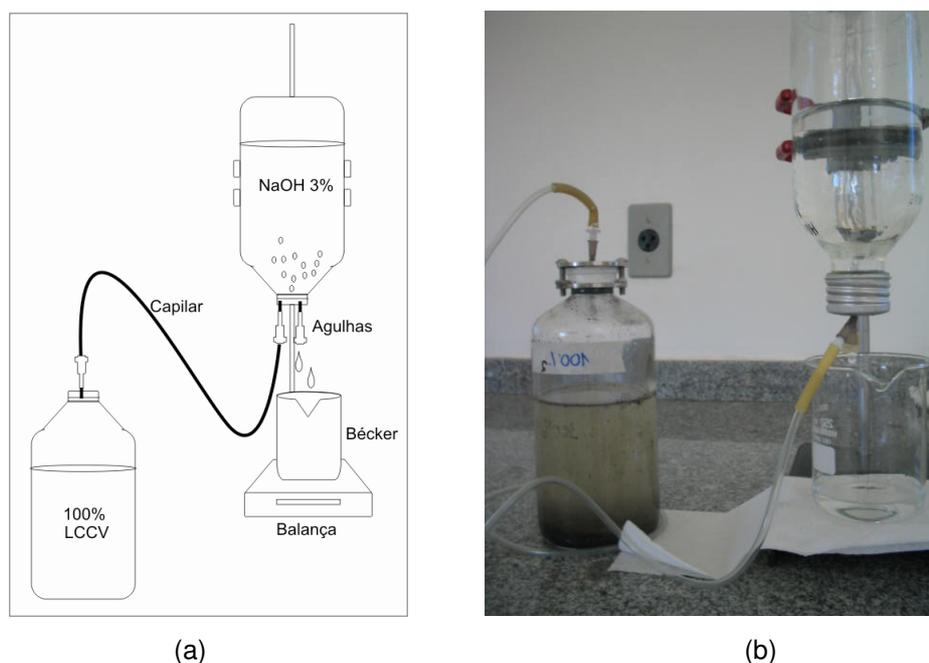


Figura 12 – Esquema (a) e foto (b) do teste de AME.

4.3 ENSAIOS DE TOXICIDADE METANOGÊNICA

Os ensaios de toxicidade metanogênica seguiram método semelhante ao aplicado a AME. Entretanto o objetivo do ensaio foi determinar o grau de inibição do metabolismo do consórcio metanogênico causada pelo LCCV com base na produção de metano. O LCCV utilizado foi autoclavado por 20 minutos a 111°C, 0,5 atm, objetivando-se a eliminação das leveduras nativas do LCCV, visto que estas produzem em condições facultativas ou anaeróbias dióxido de carbono, além de outros gases (TEIXEIRA, 2007).

Para comprovar a eliminação das leveduras, foram realizadas análises microbiológicas de uma amostra de LCCV in natura, e de uma alíquota autoclavada, sob as mesmas condições do teste de toxicidade. A contagem das leveduras foi realizada no Laboratório de Bioprocessos da Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza-CE), e seguiu a metodologia descrita por Silva & Amstalden (1997).

O LCCV autoclavado era acrescido em diferentes proporções ao substrato ótimo que era composto por uma solução de acetato de sódio e propionato de sódio (1:1) em DQO. Cinco proporções foram utilizadas de 0% a

100% de DQO_{LCCV} . Assim o frasco inicial (0%) continha apenas acetato e propionato de sódio e o último (100%) continha apenas LCCV.

Os testes foram realizados em duplicata e tinham duração média de 10 dias. Os frascos de reação após serem preenchidos e vedados, hermeticamente, eram mantidos a uma temperatura de aproximadamente $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Após 75% de conversão da DQO inicial uma segunda alimentação era empregada aos reatores e como na AME os resultados eram colhidos em períodos intercalados. Somente os dados da segunda alimentação foram considerados.

4.4 REATOR UASB EM ESCALA DE LABORATÓRIO

4.4.1 Características do reator UASB

O reator UASB utilizado nessa pesquisa foi construído em PVC, possuindo uma configuração em Y seguindo os procedimentos desenvolvidos por Cavalcanti (2003) com diâmetro de 100 mm e altura total de 1,95m totalizando um volume útil de 16,8 L. Ao longo da altura do reator várias torneiras foram instaladas para análise do perfil do lodo anaeróbico contido no reator e facilitar as coletas, conforme ilustrado pela Figura 13. O reator foi instalado no laboratório de gestão ambiental da Embrapa – Agroindústria Tropical em Fortaleza, tendo como principais características:

- 8 Torneiras, uma a cada 15 cm, para coleta de lodo;
- Torneiras na base do reator, para entrada do afluente, e coleta de lodo.
- Na extensão, do Y, foi colocada uma torneira, para eventual recirculação do efluente, localizada a 15 cm da interseção.

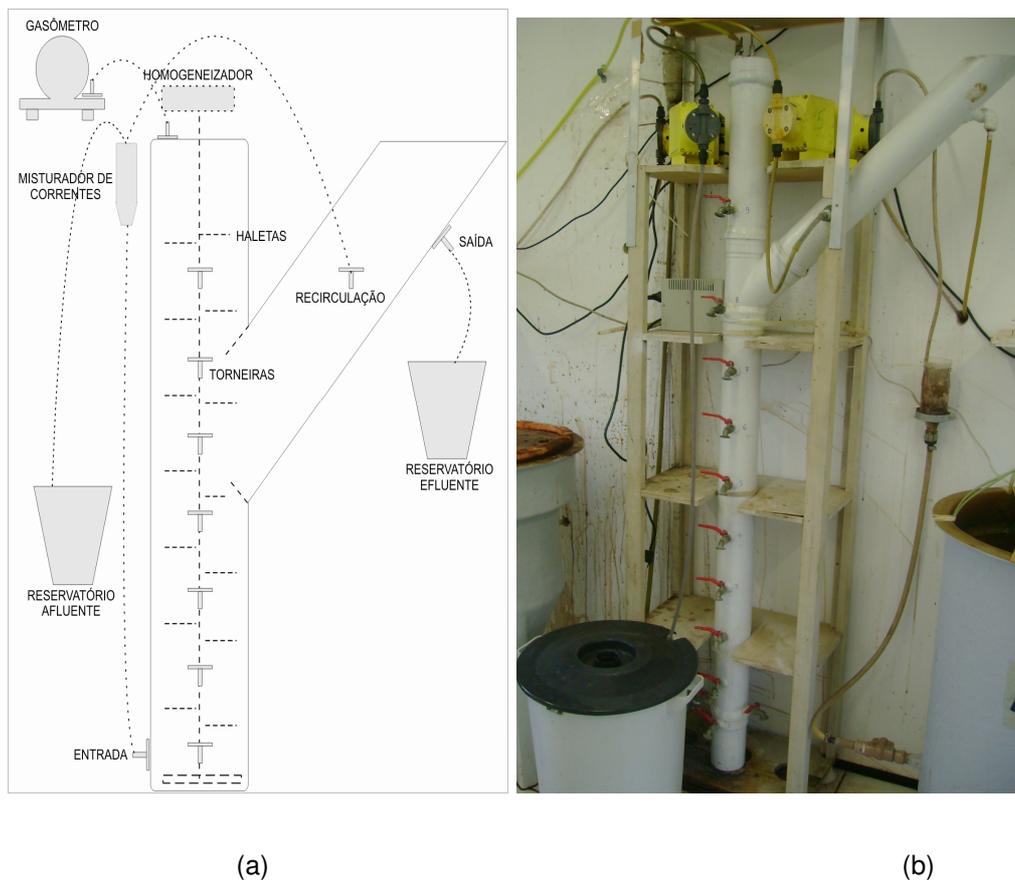


Figura 13 – (a) Desenho esquemático de operação do reator UASB em escala de laboratório (b) Reator UASB instalado no Laboratório de gestão Ambiental - Embrapa

Dimensionou-se o reator UASB com base nos procedimentos apresentados por Chernincharo (1997) e van Haandel e Lettinga (1994). Os parâmetros adotados foram: Concentração afluenta $60,0 \text{ Kg DQO/ m}^3$, COV de $10 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{d}$, velocidade ascensional de $0,6 \text{ m/h}$. Sendo assim, a vazão afluenta foi calculada em $0,083 \text{ L/h}$ e vazão de recirculação em $4,63 \text{ L/h}$. Internamente o reator foi equipado com um eixo longitudinal rotacionado em 1 rpm para homogeneizar o lodo, evitar possíveis “curtos-circuitos” e eventual fluxo do lodo em pistão (GONÇALVES et al. 1994). Utilizou-se um funil de alimentação para homogeneizar as correntes de entrada e recirculação além de facilitar os ajustes de vazões. O funil estava localizado a 10 cm acima do ponto de saída do reator.

O afluenta era preparado em um recipiente de 50L , sendo recirculado até o funil de alimentação por uma bomba de diafragma LMI Milton Roy (modelo P133-398TI).

Instalou-se um gasômetro da marca Ritter modelo drum-type TG05 (Vazão 1,0 a 60 L/h) para as medições do volume de metano produzido no reator durante o experimento.

4.4.2 Operação do reator UASB

O reator UASB em escala de laboratório vinha sendo operado com COV de 2,2 Kg DQO/m³ d., sendo alimentado com solução de sacarose e nutrientes (Tabelas 2 e 3). Este reator foi primeiramente inoculado com 8L de lodo de um reator UASB que tratava os efluentes da cervejaria Kaiser, localizada no município de Pacatuba-Ce.

Esta pesquisa iniciou-se após um ano de operação nas condições citadas anteriormente. A partir do 32^o dia de operação iniciou-se a substituição de sacarose por LCCV mantendo-se a COV inicial (2,2 Kg/m³.d). A Tabela 4 resume as etapas de operação do reator UASB.

O volume útil do reator era de 16,8L. com vazão do afluente igual a 1,05 L/h; Vazão de recirculação do efluente igual a 2,04 L/h e TDH de 16h.

Tabela 2 – Solução estoque de nutrientes, utilizada no afluente sintético do UASB.

Nutriente	Concentração (g/L)
NH ₄ Cl	0,28
K ₂ HPO ₄	0,25
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,10
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,01
CaCO ₃	0,60
Elementos traço	1ml/L

Tabela 3 – Solução, de elementos-traço, utilizada no afluente sintético do UASB.

Elemento	Concentração (mg/L)
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
H ₃ BO ₃	50
ZnCl ₂	50
CuCl ₂ .2H ₂ O	38
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000

Tabela 4 – Etapas da operação do UASB: substratos, volume de LCCV, água e alcalinizantes utilizados no afluente. Concentrações de DQO, COV, vazão do afluente e TDH aplicados ao UASB durante a pesquisa.

Etapas	Duração (dias)	Tempo Acumulado (dia)	Vazão Afluente (L/dia)				DQO ⁴ (g/L)	COV ⁴ (KgDQO/m ³ .d)	TDH (h)	Alcalinizante (g/L)		Nutrientes
			Solução de Sacarose	LCCV	Água ³	Total				NaHCO ₃	CaO	
I	33	33	25,2	-	-	25,2	1,3 - 1,5	1,5 - 2,2	16,1	1,3	-	Sim
II	40	73	25,2 - 24,6	0,0 – 0,6 ¹	-	25,2	1,5	2,2	16,1	1,3	-	Sim
III	104	177	-	0,6-2,8 ¹	24,6 - 22,4	25,2	1,5-6,7	2,2 - 10,0	16,1	1,3 - 6,5	-	Sim
IV	12	189	-	2,8 ¹	9,7	12,5	13,5	10,0	32,3	-	5	Não
V	19	208	-	2,8 ²	3,2	6,0	28,0	10,0	67,2	-	6	Não
VI	14	222	-	2,8 ²	-	2,8	60,0	10,0	144,0	-	7	Não

Notas:¹LCCV autoclavado. ²LCCV não autoclavado. ³Água de diluição. ⁴Valores teóricos. ⁵Nutrientes conforme Tabelas 2 e 3.

4.5. MONITORAMENTO DO REATOR UASB

4.5.1. Amostragem

O monitoramento do reator UASB foi realizado segundo amostras compostas do efluente, coletadas durante período de 24h.

O lodo anaeróbio era coletado diretamente das torneiras com recipientes tipo béquer ou provetas graduadas.

O biogás enviado para análise foi coletado em pequenos cilindros herméticos com válvulas adaptadas para injeção em cromatógrafo.

4.5.2. Monitoramento

O monitoramento do reator UASB incluiu as seguintes determinações: volume de biogás, pH, fenólicos totais, alcalinidade, ácidos graxos voláteis (AGV) e DQO do afluente e efluente do reator UASB. Na Tabela 5 está apresentado o programa de monitoramento com as variáveis determinadas, freqüências e métodos empregados durante o monitoramento do reator UASB.

Tabela 5 – Variáveis determinadas, freqüências e métodos empregados durante o monitoramento do afluente e efluente do UASB.

Variável	Método	Afluente	Efluente
		Freqüência semanal	
pH	Potenciométrico	Diária	Diária
DQO	Espectrofotométrico	3X	3X
Taninos Totais	Espectrofotométrico	3X	3X
Alcalinidade	Potenciométrico	-	3X
AGV	Potenciométrico	-	3X
Série de Sólidos	Gravimétrico (105 e 550°C)	Eventual	
Volume de biogás	Gasômetro	Diária	

As determinações de DQO foram realizadas segundo os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WEF, 2005) método 5220B. Já as determinações das frações de sólidos foram realizadas segundo métodos 2540B, 2540F, 2540C, descritos no mesmo livro.

Alcalinidade total, alcalinidade devido a bicarbonato, e ácidos graxos voláteis, foram determinados utilizando-se a metodologia descrita por Kapp (1984).

As medidas de pH foram realizadas com pHmetro da Tecnal, modelo R-TEC-03P-MP segundo os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WEF, 2005) método 4500 H+B. Compostos fenólicos totais (que foram considerados como taninos totais), foram determinados segundo o método descrito por Lowry et al. (1947), que utiliza um padrão de ácido tânico puríssimo. Para o cálculo da COV de projeto ou (COV teórica) foi considerado que o LCCV apresentava 60 gDQO/L e aplicada a Equação 1 (van HAANDEL & LETTINGA, 1994). Utilizando esta mesma equação a COV real foi calculada baseada nas determinações de DQO obtidas durante todas as etapas do experimento.

$$COV = \frac{(Q_{Afl} \times DQO_{Afl})}{V_{REATOR}} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que: Q_{afl} = vazão do afluente, DQO_{afl} = concentração de DQO no afluente, V_{REATOR} = Volume do reator.

A equação 2 de balanço de massa de van Haandel e Lettinga, (1994) foi utilizada para o cálculo da produção de biogás do reator UASB de laboratório

$$Q_{Afl} \times DQO_{Afl} = (Q_{Efl} \times DQO_{Efl}) + (Y \times Q_{Afl} \times DQO_{Afl}) + \frac{Q_{Biogás} \times \%CH_4}{\left[\frac{DQO_{CH_4}^{CNTPT} \times (273 + T)}{(273 \times \text{Atm})} \right]} \quad \text{Eq. 2}$$

Em que: Q_{afl} = vazão do afluente, DQO_{afl} = concentração de DQO no afluente, Y = taxa de crescimento celular (adotado em 0,21 kgDQOólodo/KgDQO aplicada), Q_{CH_4} = Vazão de metano, $\% CH_4$ = Percentual de metano no biogás, $DQO_{CH_4}^{CNTPT}$ = Equivalente em DQO da produção de metano sob as condições normais de temperatura e pressão (0,35L CH_4 /gDQO), T = temperatura em graus Celsius.

Nos 120º, 150º e 200º dias de operação amostras do biogás do UASB foram coletadas e analisadas no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) do Departamento de Engenharia Química da UFC em um cromatógrafo portátil Varian, modelo CP 4900.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTERILIZAÇÃO DO LCCV

Com a necessidade de avaliar o LCCV sem nenhuma interferência biológica inerente, fez-se necessário a autoclavagem para eliminação de microrganismos (leveduras) presentes no LCCV. Em seguida foi realizado um ensaio em placas para comprovar a eficiência do processo de esterilização. A Figura 14 mostra que não houve crescimento quando o LCCV foi autoclavado enquanto que no LCCV *in natura* detectou-se $5,0 \times 10^6$ UFC/mL (unidades formadoras de colônias por mililitro).



Figura 14 – Ensaio em placas de Petri com LCCV *in natura* (esquerda) e autoclavado (direita)

5.2 RESULTADOS DO REATOR UASB

5.2.1 COV, DQO e Biogás

A COV do reator UASB foi aumentada gradativamente ao longo da operação até alcançar os valores dimensionados. Pela Figura 15 foi possível observar que, até a Etapa III, a COV real e a COV teórica estiveram próximas. Com aumento da COV e o início da Etapa IV, o reator passou a apresentar problemas de operacionais devido, principalmente, a concentração de sólidos presentes no LCCV. Estes sólidos ocasionaram acúmulo nas tubulações, alteração da vazão afluyente e variabilidade da DQO afluyente. Outro fator relevante refere-se ao fato da mudança da fonte de coleta de LCCV. Até a

Etapa III o LCCV era extraído na própria Embrapa em uma planta piloto de beneficiamento da casca do coco verde. Posteriormente, o LCCV foi trazido da usina localizada no bairro do Jangurussu, possivelmente diluído durante o processamento. Isto dificultou os ajustes necessários para manter a COV real próxima da teórica.

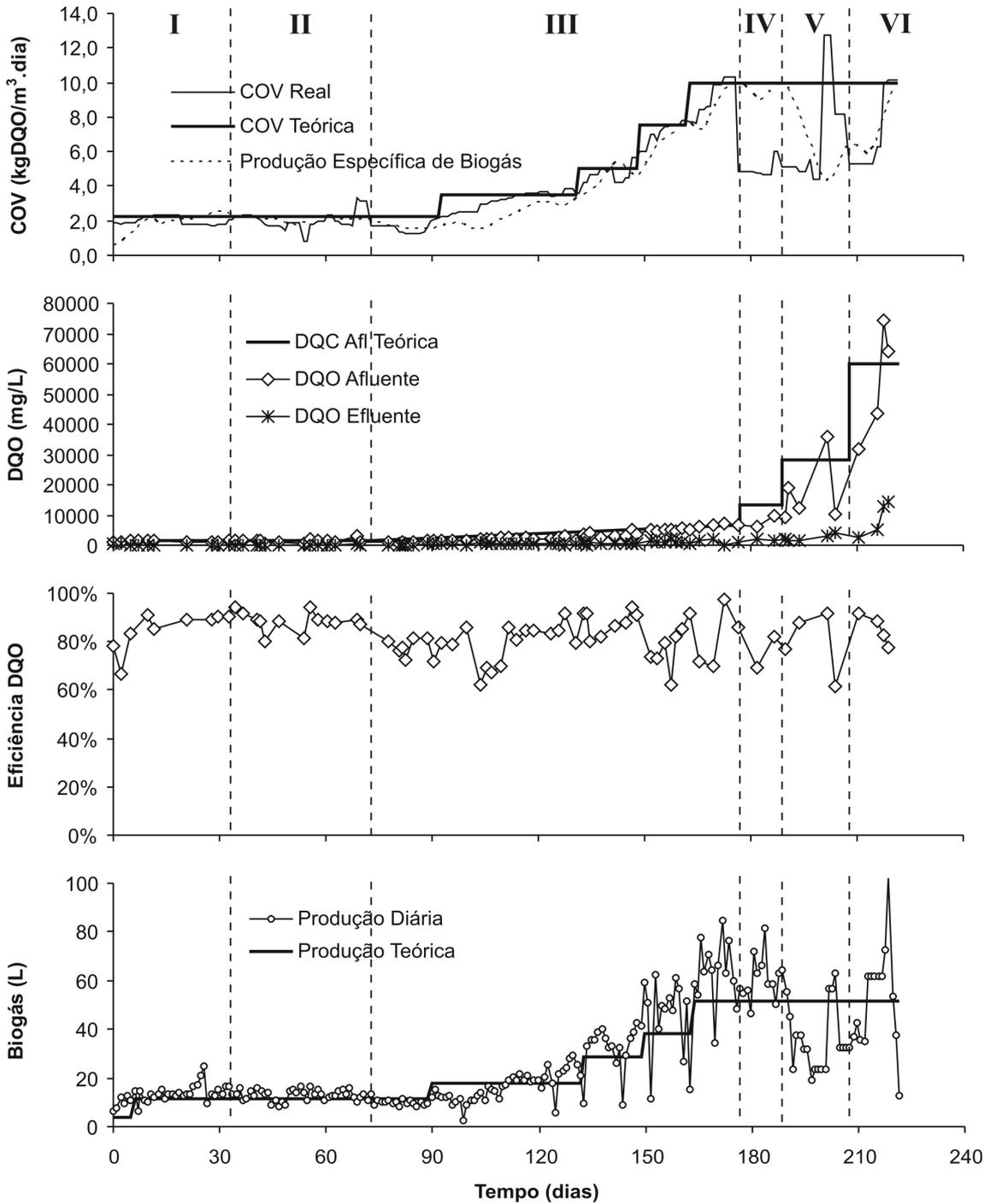


Figura 15 – Variação dos parâmetros operacionais ao longo do tempo de operação. A COV e a DQO afluente estão relacionadas com a DQO efluente, eficiência de remoção de DQO e produção de biogás.

A Tabela 6 apresenta as concentrações médias, mínimas, máximas DQO determinadas no afluente e efluente do UASB durante as etapas de operação.

Tabela 6 - Concentrações médias, mínimas, máximas, número de determinações (ND) e desvios-padrão (DP) de DQO determinadas no afluente e efluente do UASB durante as etapas de operação.

Etapa	Amostra	Média (mg/L)	Mínima (mg/L)	Máxima (mg/L)	ND	DP (mg/L)
I	Afluente	1357	1123	1625	9	188
	Efluente	209	120	413	9	95
II	Afluente	1423	572	3278	14	653
	Efluente	149	93	351	14	63
III	Afluente	3121	676	7027	40	1758
	Efluente	585	161	2053	40	490
IV	Afluente	7578	6331	9930	3	-
	Efluente	1539	900	1953	3	-
V	Afluente	17295	9432	35733	5	10985
	Efluente	2419	1510	3883	5	1015
VI	Afluente	53471	31474	74300	4	19277
	Efluente	8754	2688	14200	4	5717

ND: n^o de determinações - DP: Desvio padrão

A Tabela 7 apresenta as eficiências médias, máximas, mínimas para remoção de DQO durante as etapas de operação do UASB.

Tabela 7 – Eficiências médias, máximas, mínimas, número de determinações (ND) e desvios-padrão (DP) observadas para remoção de DQO durante as etapas de operação do UASB.

Etapa	Média (%)	Mínima (%)	Máxima (%)	ND	DP (%)
I	84,2	66,9	91,2	9	8,3
II	88,6	80,2	94,4	14	3,9
III	80,6	62,4	97,7	40	8,6
IV	79,2	69,2	86,1	3	-
V	79,5	61,3	91,6	5	13,5
VI	85,0	77,9	91,5	4	6,1

O reator UASB apresentou boa estabilidade operacional, considerando um aumento de quase 5 vezes na COV, com eficiências de remoção de DQO quase sempre acima de 80%.

Comportamento semelhante foi encontrado no trabalho de Fernandez et al. (2001), que trataram efluentes da indústria de madeira com concentrações de 40,9 g de DQO/L, 1460 mg/L de taninos totais e 17 g/L de açúcares (não discriminados). A eficiência de remoção de DQO manteve-se entre 90 e 93% mesmo quando houve a elevação da COV de 6,5 para 8,5kg DQO/m³d. Nos trabalhos de Vidal et al. (2001) e Vidal et al.(2005) resultados similares foram encontrados. Nos dois casos os autores trataram efluentes da indústria madeireira com concentração de taninos de 64 e 1880 mg/L e DQO de 19,3 e 31,6 g/L, respectivamente. Em ambos trabalhos a tendência de aumento da eficiência de remoção de DQO acompanhou o aumento da COV.

A produção de biogás é um forte indicador do desempenho de um reator anaeróbio (MICHAUD et al. 2005). As características do biogás proveniente do reator de digestão anaeróbia são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações médias de metano, dióxido de carbono, nitrogênio e gases traços do biogás produzido pelo reator UASB durante a operação.

Constituinte	Concentração (%)
Metano (CH ₄)	75
Dióxido de carbono (CO ₂)	20
Nitrogênio (N ₂)	2
Traços	3

A composição do biogás produzido pelo reator UASB durante a pesquisa apresentou características similares com os observados em variados sistemas anaeróbios tratando os mais diversos efluentes (INCE et al. 1995; ALVES et al. 1998; PUÑAL et al 2002; PUIG-GRAJALES et al. 2000).

A Tabela 9 apresenta o resultado do balanço de massa para cada etapa de operação do reator UASB.

Os principais dados utilizados para o cálculo do balanço foram: Porcentagem de CH₄ = 75%, $Y = 0,21 \text{ kgDQO}_{\text{lodo}}/\text{KgDQO}_{\text{aplicada}}$, Temperatura de 27°C, Atmosfera = 1atm, $\text{DQO CH}_4 = 0,35 \text{ L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$, conversão lodo em DQO de 1,4 g DQO/ g SV.

Tabela 9 – Balanço de massa de todas as etapas de operação do reator UASB.

Etapa	Q Afl. (L/d)	DQO		Q Biogás			
		Afl	Efl	Teórica	Estimada	Real	Erro (%)
I	25,0	1,43	0,17	11,60	12,31	13,20	-7%
II	25,0	1,42	0,15	11,60	12,50	13,20	-6%
III a	25,0	1,07	0,24	11,60	7,76	10,52	-36%
III b	25,0	2,19	0,45	17,90	16,41	16,55	-1%
III c	25,0	3,57	0,41	28,90	30,95	31,22	-1%
III d	25,0	5,09	1,22	38,40	35,93	47,16	-31%
III e	25,0	6,37	1,11	51,30	50,23	59,72	-19%
IV	12,5	7,58	1,54	51,30	28,51	45,50	-60%
V	6,0	17,30	2,42	51,30	34,60	28,20	18%
VI	2,8	53,47	8,75	51,30	48,09	38,50	20%

A coluna “teórica” é resultado da Equação 2 quando se utiliza dados aproximados de DQO para o LCCV. A coluna “estimada” utiliza os dados obtidos pelas análises de DQO realizadas em laboratório e a coluna “real” é a produção de biogás gerado pelo reator. A coluna “erro” é a discrepância entre o valor estimado e valor real.

A coluna “erro” demonstra o quanto a produção real de metano divergiu da produção estimada calculada pela Equação 2. Os erros encontrados no balanço são devidos principalmente aos valores normalmente adotados para “Y” que corresponde à fração de substrato assimilado pelas bactérias para seu crescimento. Outro fator que contribui para o erro é a fração de metano dissolvido (normalmente entre 5 e 10%). A Etapa III foi dividida em cinco partes, relacionadas com as elevações de COV. A maior discrepância ocorreu na Etapa IV devido principalmente ao curto período (12 dias), insuficiente para estabilização do reator e, pequeno número de análises de DQO realizadas.

Em média o reator produziu 50,83 L de biogás durante o período em que foi operado com COV de 10 Kg/m³ d (do dia 163 ao dia 222) a estimativa teórica foi de 50,4 L pela equação 2.

Deve-se considerar que o LCCV possui açúcares em sua composição que são altamente biodegradáveis. Esta é uma das razões pelas quais o reator pode ser operado com COV de aproximadamente 10 kg DQO/m³. d.

Uma usina de beneficiamento da casca do coco verde, com capacidade para processar 15000 cocos por dia, gera em torno de 15m³ de LCCV diariamente. Com base na equação 2 pode-se estimar a produção de biogás para uma usina tratando 15 m³/d de LCCV com DQO em torno de 70 kg/m³. Supondo que os reatores UASB tenham eficiência de 75%, o sistema produzirá 290 m³/dia de biogás com aproximadamente 75% de metano. Isto é suficiente para gerar 1979 KWh. Entretanto, o efluente destes reatores UASB possuirá uma DQO residual de aproximadamente 17500 mg DQO/L que obviamente deverá ser removida por um pós-tratamento que o adequue à legislação ambiental. Por exemplo, pode-se utilizar um sistema semelhante ao de Frigon et al (2003) que obtiveram 98% de remoção de DQO e 92% de remoção de fenólicos utilizando um reator UASB seguido de um reator aeróbio com fungos. Uma alternativa seria a utilização desse efluente para irrigação de culturas tolerantes à salinidade, contudo essa alternativa necessita de mais estudos inclusive daqueles que versem sobre a viabilidade de transporte desse efluente até as culturas.

5.2.2 Alcalinidade total, Ácidos graxos voláteis e pH.

A Figura 16 apresenta as variações na Alcalinidade Total (AT), a relação entre AGV/Alcalinidade Bicarbonato (AGV/Alc_{NaHCO_3}) e o comportamento do pH causadas pela mudança na operação do reator UASB.

Os parâmetros mais freqüentemente usados para avaliar o bom desempenho de um reator anaeróbio são eficiências de remoção de DQO superiores a 70%, produção contínua de biogás e a razão entre AGV e Alcalinidade Total (AT) ou devido ao bicarbonato (AGV/Alc_{NaHCO_3}) (RIPLEY et al. 1986; BEHLING et al. 1997; SEGHEZZO et al. 1998; AGDAG et al. 2005; LEITÃO et al. 2006). Segundo a maioria destes autores, um reator anaeróbio opera adequadamente enquanto a relação AGV/Alcalinidade Bicarbonato (AGV/Alc_{NaHCO_3}) mantiver-se abaixo de 0,4. Essa correlação é conseguida efetivamente graças a um bom efeito de tamponamento garantido pela adição de alcalinizantes como Bicarbonato de Sódio ($NaHCO_3$, usado em grande parte desta pesquisa) e Cal hidratada ($Ca(OH)_2$).

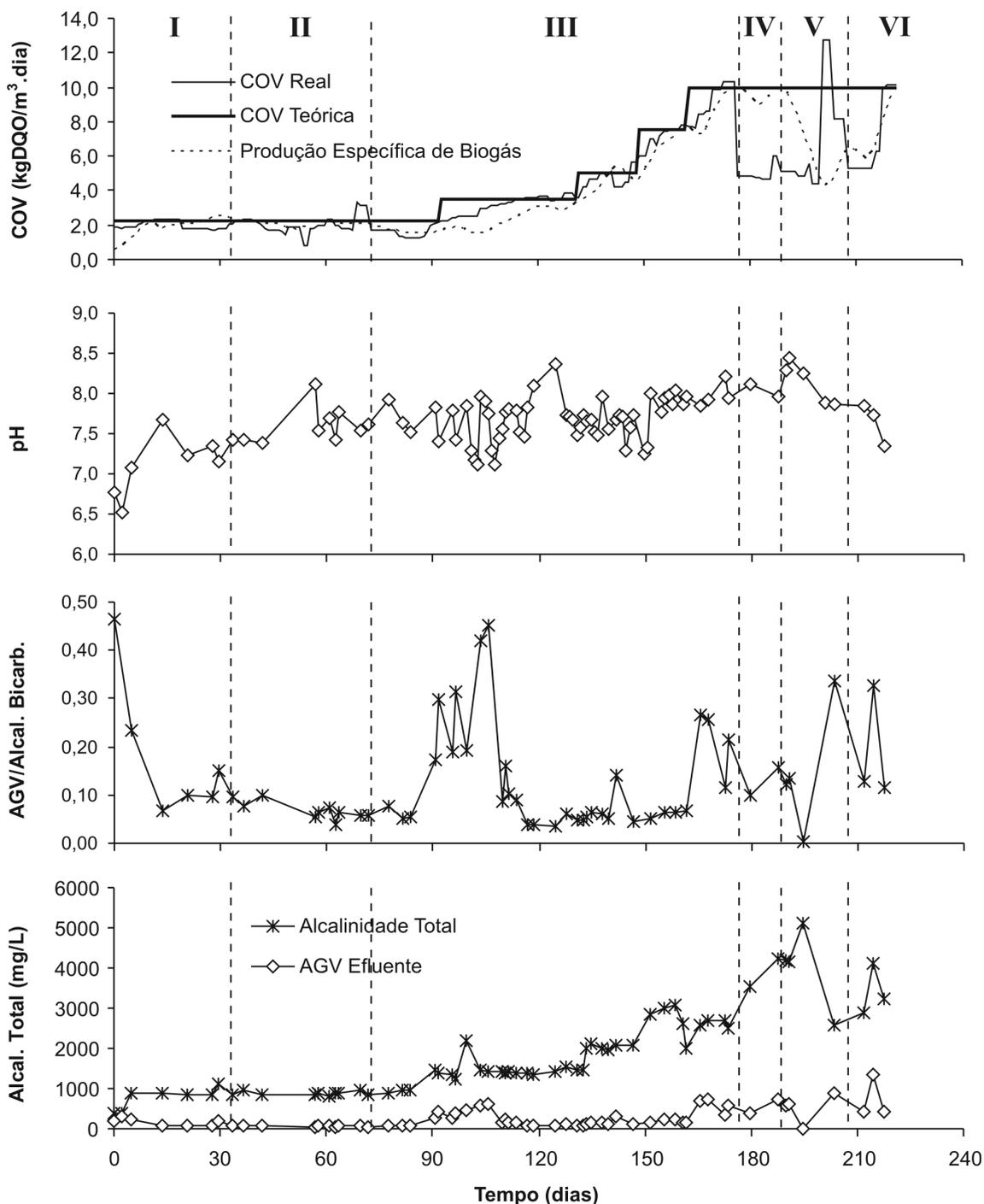


Figura 16 - Variação dos parâmetros operacionais ao longo do tempo de operação. A COV em relação à alcalinidade total, pH e ao coeficiente entre Ácidos Graxos Voláteis e Alcalinidade bicarbonato (AGV/Alc_{NaHCO_3}).

Observando a Figura 16, percebe-se variações na alcalinidade e AGV ocasionadas pela elevação da carga orgânica do reator principalmente na Etapa final. Esse tipo de comportamento é esperado já que uma maior concentração de matéria orgânica entra no sistema anaeróbio. As bactérias acidogênicas metabolizam seu substrato em taxas mais elevadas que as

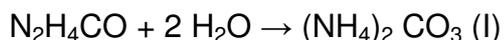
metanogênicas aumentando temporariamente a concentração de AGV, até que microrganismos metanogênicos se multipliquem e aumentem a taxa de utilização dos ácidos, equilibrando as taxas de produção e consumo, a partir de então o equilíbrio do reator é restabelecido (van HAANDEL et al. 1994). O tamponamento visa garantir níveis adequados do pH para as bactérias metanogênicas ($6,3 < \text{pH} < 7,8$) durante essas mudanças (LETTINGA 1998).

Pode-se observar na Figura 16 que os valores de pH sempre estiveram dentro da faixa operacional. Além disso, a relação $\text{AGV}/\text{Alc}_{\text{NaHCO}_3}$ manteve-se quase sempre abaixo de 0,4 exceto em um momento quando a carga orgânica sofreu alteração no início da Etapa III. Isso mostra que houve tamponamento efetivo através da adição de $1\text{gNaHCO}_3/1\text{gDQO}_{\text{Afluente}}$, resultando em bom desempenho do reator UASB durante a Etapa III. A partir da Etapa IV o reator apresentou desequilíbrios devido a mudança para cal hidratada como agente tamponador.

A baixa solubilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em relação ao NaHCO_3 pode explicar o fenômeno observado com os valores de pH e alcalinidade durante as etapas finais de operação do reator. Os valores de pH deveriam sofrer as mesmas variações, no entanto mantiveram-se sempre próximos a 7,0 durante toda a operação. Os valores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provavelmente foram dosados erroneamente. Embora com variações na alcalinidade e nos valores de AGV, as condições durante toda a pesquisa não ultrapassaram as recomendações de Agdag et al (2005), que considera uma boa alcalinidade total entre 1000 e 5000 mg/L. Portanto, o UASB manteve-se estável durante a operação, visto que a razão $\text{AGV}/\text{Alc}_{\text{NaHCO}_3}$ manteve-se abaixo de 0,4; a eficiência média de remoção de DQO foi superior a 80% e a produção média de biogás foi estável durante este período.

Vale observar que o tamponamento obteve sucesso graças ao excelente tamponador (NaHCO_3) e ao volume reduzido do reator em escala de laboratório. Contudo, é inviável utilizar bicarbonato de sódio para tamponar efluentes em uma usina em escala real. Os custos seriam elevadíssimos, por isso a necessidade de utilizar um substituinte para este alcalinizante. A sugestão de van Haandel et al. (1994) seria a utilização de uréia ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$)

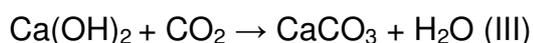
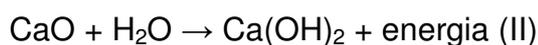
mais barata que bicarbonato de sódio e com bom tamponamento porque reage com água formando bicarbonato de amônio:



Entretanto, a uréia é constituída por nitrogênio, macronutriente reconhecido por causar problemas ambientais em rios e lagos se descartado indevidamente. O uso da uréia exigiria a remoção do nitrogênio em um tratamento posterior, o que encareceria todo o processo, ou o efluente poderia ser utilizado na fertirrigação.

Segundo van Haandel (1994) há uma alternativa economicamente mais atraente para controlar o pH em digestores anaeróbios. A alcalinidade para o tamponamento de um reator pode ser conseguida pela remoção da acidez devida a CO_2 conjuntamente com a adição de uréia. O autor explica que o CO_2 pode ser removido através da recirculação do efluente do reator previamente aerado, pois o gás carbônico em contato com a atmosfera se desprende deixando o efluente. Em seguida a uréia funcionaria como tamponador principal produzindo as bases necessárias para estabilizar o pH. Além disso, o autor sugere que a recirculação do efluente do reator, livre de CO_2 , seja combinada ao afluente levemente ácido diluindo-o e favorecendo a estabilidade do reator. Testes foram realizados e atestaram a estabilidade do reator com o uso de uréia e recirculação do afluente aerado utilizando um mínimo de produtos químicos (2g de uréia por litro de LCCV).

A utilização de óxido de cálcio (CaO) como alcalinizante traria dificuldades adicionais embora a cal virgem fosse comercialmente mais viável. Óxido de cálcio é pouco solúvel assim como o resultado da reação com água (cal extinta ou hidratada – II) isso acarretaria no uso de grandes quantidades para um efetivo tamponamento e no aumento da concentração de sólidos inorgânicos nos reatores.



5.2.3 Atividade Metanogênica Específica

Aquino et al. (2007) define AME como sendo um ensaio capaz de determinar a massa mínima de lodo anaeróbico a ser mantida no reator para a remoção de determinada carga orgânica. Observando a Figura 17 não há tendência clara de aumento (ou diminuição) das AME's quando ocorre aumento da COV.

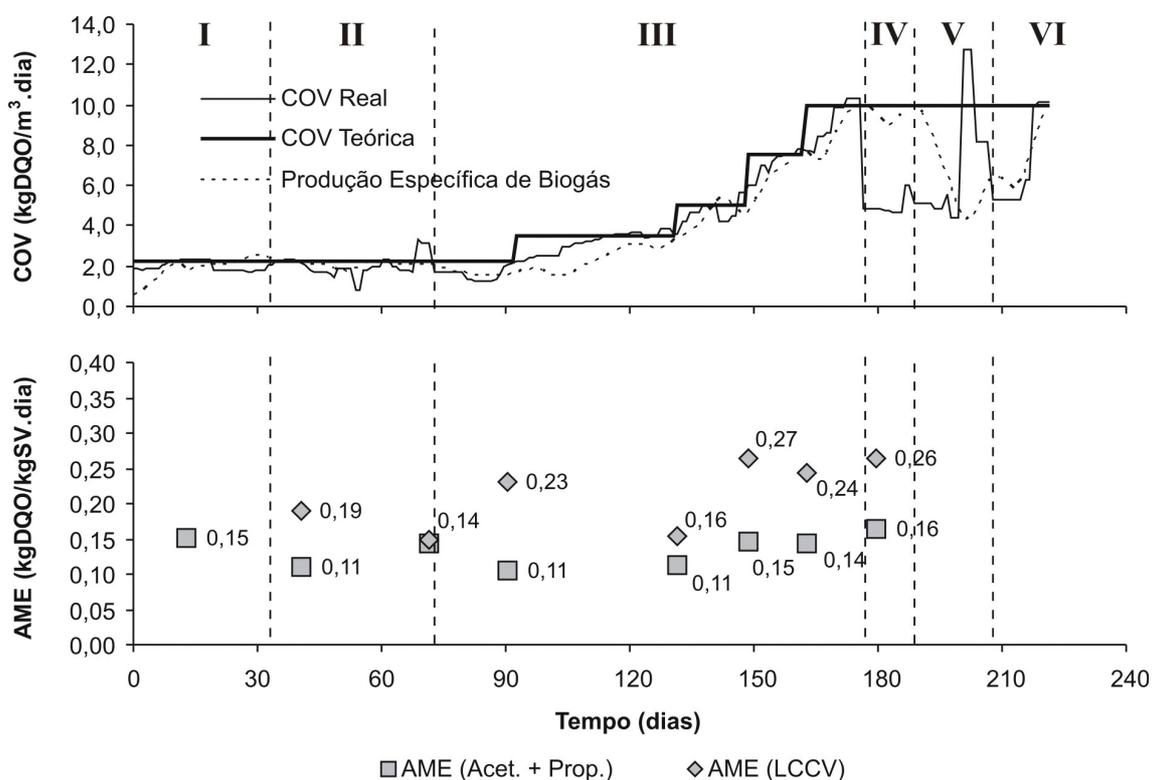


Figura 17 – Testes AME's ao longo do temp de operação comparados com a elevação da COV do reator UASB.

Esperava-se que os valores de AME diminuíssem com o aumento da COV, visto que, um efluente potencialmente tóxico (LCCV) estava sendo administrado lentamente. Entretanto isso não se confirmou. Provavelmente, o LCCV não seja tóxico ao consórcio de microrganismos nem de forma aguda e nem, aparentemente, de forma crônica, ou seja, não causa inibição permanente da atividade do lodo. Levando em consideração que as mesmas condições dos testes foram aplicadas para substratos diferentes (AGV's e LCCV) é possível perceber que os valores das AME's para o LCCV foram sempre superiores aos valores do controle evidenciando um efeito sinérgico

entre glicose, taninos e outros fenólicos presentes no LCCV. Por outro lado, se o LCCV não é tóxico, o aumento da COV deveria acarretar em aumento da AME, já que segundo Leitão (2004) um aumento na quantidade de substrato dissolvido induz a uma maior concentração de biomassa ativa no lodo. Talvez tenha havido um efeito compensatório onde a toxicidade do LCCV foi mitigada pelo crescimento da biomassa.

De qualquer maneira, os valores de AME's encontrados não foram atípicos. Segundo Soto et al (1993) a máxima AME em culturas metanogênicas puras ou enriquecidas é de 10 gDQO/gSSV.d enquanto que em laboratório ou na indústria os valores típicos concentram-se entre 0,1 e 1,0 gDQO/gSSVd.

Penna (1994) utilizou como substrato a mistura dos ácidos acético, propiônico e butírico, e encontrou valor médio de AME de 0,11 KgDQO/KgSVT.d, para lodo de reator de manta de lodo tratando esgoto de uma indústria alimentícia. López-Fiuza et al. (2003) operaram três reatores UASB (tratando taninos) com carga orgânica de 3,0 KgDQO/m³d e AME do lodo em torno de 0,40 g DQO/gSSV.d. Vidal et al. (2005) conseguiram AME de 0,11 gDQO/gSSVd. operando um reator UASB (tratando taninos) com COV de 0,34 gDQO/Ld.

Frigon et al. (2003) operaram um reator UASB variando sua COV de 5,5 até 13,8 gDQO/Ld. Os autores testaram vários substratos entre eles glicose, acetato e fenóis. Eles perceberam que todas as AME's diminuíam à medida que a COV era incrementada, exceto quando o substrato era glicose. Somente com glicose a AME acompanhou a elevação da COV empregada ao reator. Utilizando glicose a AME inicial passou de 1,1 gDQO/gSSVd (COV de 5,5 g DQO/Ld.) para 2,0 g DQO/gSSVd (COV de 13,8 g DQO/Ld.).

5.2.4.Toxicidade Anaeróbia

A Figura 18 apresenta o resultado dos testes de toxicidade anaeróbia em diversas proporções de LCCV (0, 25, 50, 75 e 100% em DQO).

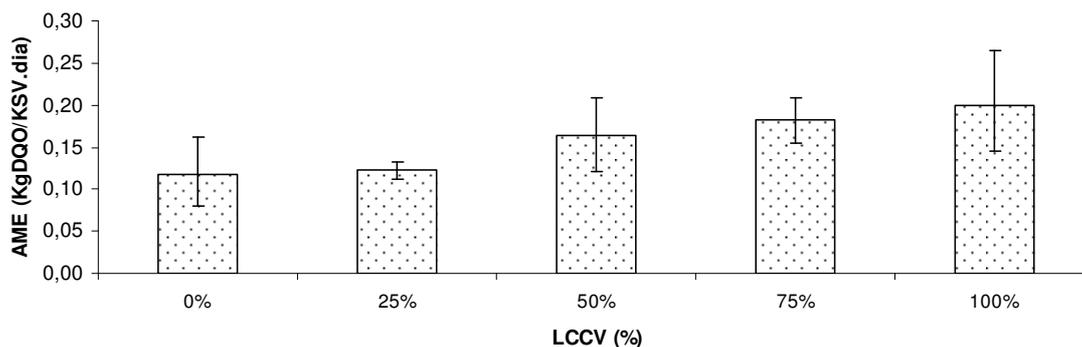


Figura 18 – Valores de AME's obtidas para diversas proporções de LCCV. As barras de erros indicam os valores máximos e mínimos

Observando o teste de toxicidade notou-se que não há efeito tóxico do LCCV no consórcio metanogênico do reator UASB. Na realidade, percebe-se o oposto. É visível o incremento nas AME's com LCCV em relação ao reator controle (LCCV = 0%) à medida que o LCCV é aumentado. Uma hipótese para explicar esse comportamento seria a atuação da glicose (presente no LCCV) como co-substrato nos processos de degradação anaeróbia. Azbar et al. (2001) afirmam que a glicose pode ser convertida rapidamente a intermediários metabólicos, inclusive acetato e butirato. O trabalho de Frigon et al. (2003) demonstrou que a AME do lodo anaeróbio, de um reator UASB, tratando efluente rico em taninos, dobrou quando o substrato utilizado era glicose, sendo inclusive quase 7 vezes maior que a AME quando acetato era utilizado. A pesquisa de She et al. (2005) comparou o desempenho de co-substratos na degradação de nitrofenóis (NPs). Os autores demonstraram que em alguns casos a glicose foi mais efetiva quando usada como co-substrato. Além disso, perceberam não ter havido quase nenhuma "fase lag" e ainda diminuição da toxicidade, para glicose como substrato.

Outra suposição tem relação com o tipo e a quantidade de substrato utilizado. Para Aquino et al. (2007), o teste de AME deve avaliar todo o consórcio microbiano, para isso o uso de substratos mais complexos como glicose é recomendado. Assim o uso de acetato e propionato não avaliariam adequadamente todo o consórcio microbiano, constituído pelos fermentativos (acidogênicos), sintróficos (acetogênicos) e produtores de metano (metanogênicos).

Com o objetivo de comparar o desempenho da AME com glicose um teste foi realizado nos mesmos moldes dos anteriores. A Figura 19 apresenta as AME's e fortalece a idéia de atuação da glicose. As atividades estudadas com glicose e LCCV tiveram comportamentos muito similares, ambas superiores ao controle novamente.

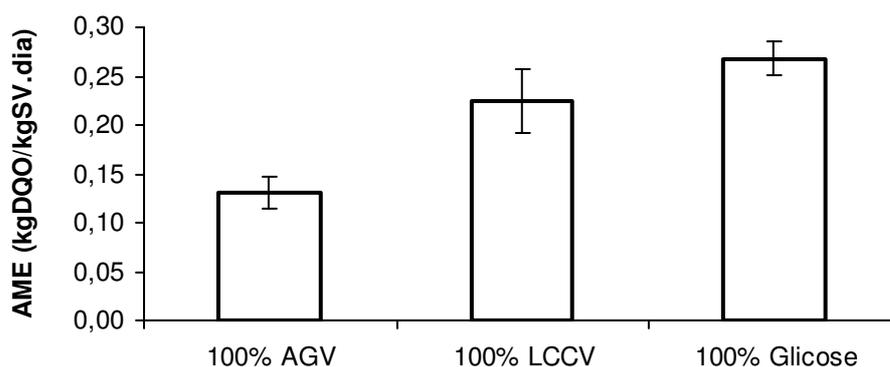


Figura 19 – AME's realizadas com acetato e propionato (100%), LCCV (100%) e glicose (100%).

Vale ressaltar que os testes de AME não possuem padronização internacional. Assim sendo, é têmico tecer qualquer comparação entre diferentes pesquisas sem considerar as peculiaridades deste teste.

Um indicador da eficiência e qualidade da análise de AME são os percentuais dos gases provenientes da digestão anaeróbia destes testes (LEITÃO et al. 2006). Uma elevada presença de CO₂ e uma baixa produção de metano podem indicar que o teste foi comprometido em alguma etapa ou há problemas com a operação do reator. Para ratificar os procedimentos desenvolvidos tanto para os testes de AME quanto para a toxicidade anaeróbia o biogás produzido foi analisado por cromatografia. As análises cromatográficas do biogás produzido durante o teste de toxicidade, utilizando-se 100% LCCV resultaram em 70% de metano, 25% de dióxido de carbono, 0,5% de nitrogênio e 4,5% de gases traços, o que está dentro da faixa esperada para este tipo de teste (van HAANDEL & LETTINGA, 1994)

5.2.5. Taninos e Compostos Fenólicos Totais

A Tabela 10 apresenta as concentrações mínimas, médias e máximas de fenólicos totais (taninos) com seus respectivos número de determinações (ND) e desvio-padrão (DP) obtidos durante a operação do reator UASB.

Tabela 10 - Concentrações mínimas, médias, máximas, número de determinações (ND) e desvios-padrão (DP) de fenólicos totais (taninos) determinadas durante as etapas de operação do reator.

Etapa	Amostra	Média (mg/L)	Mínima (mg/L)	Máxima (mg/L)	ND	DP
I*	Afluente	-	-	-	-	-
	Efluente	-	-	-	-	-
II	Afluente	62	56	68	3	-
	Efluente	49	23	64	3	-
III	Afluente	244	51	472	28	94
	Efluente	137	14	213	28	39
IV	Afluente	925	925	925	1	-
	Efluente	266	266	266	1	-
V	Afluente	1349	744	2093	3	-
	Efluente	350	239	506	3	-
VI	Afluente	3254	2241	4348	3	-
	Efluente	1388	433	766	3	-

Nota: * Não foram realizadas análises de taninos totais nesta etapa.

Fonte: Adaptada de Freitas Neto (2007)

A Tabela 11 apresenta as mínimas, médias e máximas eficiências de remoção de fenólicos totais (taninos) obtidas durante a operação do reator UASB com LCCV.

Tabela 11 - Eficiências médias, máximas, mínimas, número de determinações (ND) e desvio-padrão (DP) observadas para remoção de fenólicos totais durante as etapas de operação do UASB.

Etapa	Média (%)	Mínima (%)	Máxima (%)	ND	DP
I*	-	-	-	-	-
II	22,1	1,6	58,7	3	-
III	41,7	7,3	73,4	28	13,6
IV	71,2	71,2	71,2	1	-
V	71,7	59,1	80,2	3	-
VI	77,9	68,1	84,9	3	-

Nota: * Não foram realizadas análises de taninos totais nesta etapa.

Fonte: Adaptada de Freitas Neto (2007)

Na Figura 20 são apresentadas as variações de taninos totais no afluente e efluente juntamente com a eficiência de remoção de taninos totais observadas durante as etapas de operação do UASB.

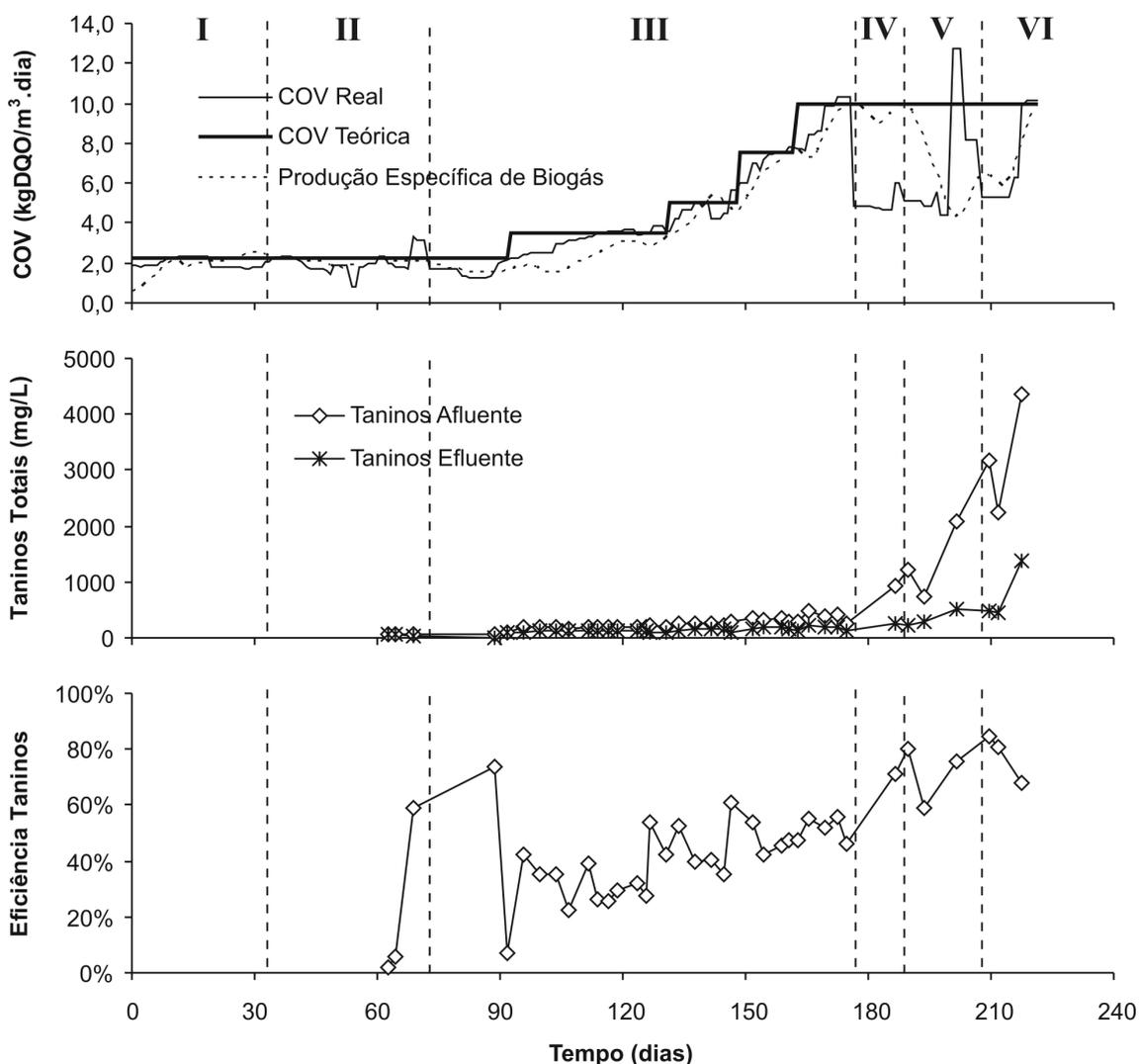


Figura 20 - Variação de fenólicos totais (taninos) no afluente, efluente e eficiência de remoção de taninos totais durante as etapas de operação do reator UASB.

Percebe-se pela Figura 20 que o reator anaeróbico removeu parcialmente os compostos fenólicos presentes no LCCV. Este comportamento difere daquele encontrado por Field e Lettinga (1986), quando concentrações de taninos hidrolisáveis em torno de 1,0 g/L de ácido galotânico foi capaz de inibir 72,5% da atividade do lodo anaeróbico. Comprovando as dificuldades na remoção de compostos fenólicos, principalmente taninos. Vidal et al. (2001) não obtiveram eficiências de remoção de DQO superiores a 30% e nenhuma

remoção significativa de fenólicos foi observada durante os ensaios de toxicidade ou durante a operação do reator UASB utilizado na pesquisa. Da mesma forma, Vijayaraghavan & Murthy (1997) enfrentaram dificuldades para operar reatores anaeróbios com efluentes ricos em taninos. Os autores perceberam que concentrações superiores a 2000 mg/L de taninos totais provocavam diminuição de 40% na remoção de DQO.

Entretanto outros trabalhos apresentaram resultados semelhantes ao apresentado nesta dissertação para remoção de fenólicos e taninos (ver o item 3.3.2.3 Tratamento Anaeróbio de Taninos). Os reatores UASB de laboratório operados por Soto et al. (1991) apresentaram a possibilidade de tratar efluentes com altas COV's na presença de compostos fenólicos. Vijayaraghavan & Ramanujam (1999) perceberam que à medida que diminuía a concentração de cloretos, a tolerância aos taninos condensados aumentava elevando os índices de remoção de DQO e a produção de biogás. O contrário também foi testado, quando os taninos eram reduzidos, a tolerância aos cloretos aumentava conjuntamente com a remoção de DQO e produção de biogás. Assim, os autores concluíram que ambos exerciam papel inibidor sobre a atividade de microrganismos anaeróbios. As remoções de DQO só eram melhoradas quando o TDH era aumentado ou um dos dois parâmetros era reduzido. Sob condições sinérgicas o reator ainda atingiu remoções de DQO entre 61 e 80%.

O trabalho de López-Fiúza et al. (2003) é um exemplo clássico da influência do tipo de tanino e suas concentrações sobre a atividade de microrganismos anaeróbios, além do efeito benéfico da glicose em efluentes rico em compostos fenólicos. Os autores variaram as concentrações dos taninos e perceberam que um reator anaeróbio, utilizado no estudo, tinha sua eficiência de remoção de compostos fenólicos (taninos totais) reduzida à medida que as concentrações de taninos condensados aumentavam. Na concentração de 1000 mg/L de taninos condensados o reator operou com eficiências em torno 50 e 20 %. Vale destacar que o mesmo reator sempre obteve eficiências de remoção de DQO superiores a 85%.

Nos reatores operados com taninos hidrolisáveis, as remoções de DQO estiveram próximas de 100% quando as concentrações de taninos hidrolisáveis

não ultrapassavam 400 mg/L. Em concentrações superiores, a eficiência de remoção de DQO sofreu diminuição, atingindo 75% na máxima concentração de taninos hidrolisáveis (1000mg/L). Novamente os reatores não removeram totalmente os compostos fenólicos e suas remoções estiveram entre 60 e 20% durante todo o período de operação. Este comportamento descrito por López-Fiúza et al. (2003) corrobora para hipótese de que os taninos podem não afetar totalmente o tratamento anaeróbio quando co-substratos são utilizados. No mesmo caso é visível que os taninos não foram totalmente degradados como no caso do LCCV sendo assim, é possível que a fração recalcitrante que deixa o sistema anaeróbio seja posteriormente aproveitada. Concordando com os resultados de López-Fiúza et al. (2003), o reator anaeróbio estudado por Frigon et al. (2003) também obteve elevadas remoções de DQO (entre 61 e 89%) na presença de compostos fenólicos, mas neste caso os autores tiveram que reduzir a COV de 13,8 para 7,0 Kg /m³ d. para que o reator restabelecesse o equilíbrio afetado pelo aumento da COV.

Dentre todos os efluentes estudados talvez o de Fernández et al.(2001) seja o que mais se assemelhe ao LCCV. O efluente estudado continha 17 g/L de açúcar, 1,46 g/L de taninos e 40 g/L de DQO. Assim como López-Fiúza et al. (2003), os autores concordam que a fração de fenólicos que deixava o reator era uma fração recalcitrante, ou seja, que não afetava de nenhuma forma o metabolismo anaeróbio. Este efeito é bastante interessante já que os taninos sempre foram encarados como inibidores. O fato de serem eventualmente recalcitrantes, sem afetar o reator anaeróbio, abre um precedente para novas pesquisas que busquem o aproveitamento dos taninos oriundo de efluentes de reatores anaeróbios. Assim como na pesquisa de Fernández et al. (2001) o reator UASB com LCCV parece ter reagido bem a presença de fenólicos e taninos na presença de glicose. Essa combinação sinérgica, ao que parece, favoreceu a remoção de destes compostos assim como no trabalho de Puig-Grajales et al. (2003) que confirmaram mais uma vez que é benéfica a atuação de co-substratos em sistemas anaeróbios. Estes autores mencionaram que substratos de difícil degradação podem ser eficientemente degradados na presença de um substrato de fácil degradação (co-metabolismo). O co-substrato é necessário quando um substrato não é apto a servir como única fonte de energia para o crescimento das bactérias. O

mesmo foi confirmado por Nelson et al. (1997) que testaram a tolerância de diversas bactérias facultativas a várias concentrações de taninos. Vale destacar os casos em que as bactérias continuaram a utilizar glicose como única fonte de carbono mesmo quando as concentrações de taninos foram dobradas de 0,2 mg/mL para 0,4 mg/mL. Os autores atribuíram a tolerância de algumas bactérias a sua estrutura celular e sugeriram que cada uma possui um mecanismo diferente para metabolizar taninos.

A atividade metanogênica, durante o tratamento anaeróbio de águas residuárias que apresentam compostos fenólicos, é mantida elevada quando é adicionado, ou estão presentes no efluente, co-substratos como a glicose, sacarose, AGV e metanol. Além disso, segundo Collins et al. (2003), co-substratos promovem maior adaptação da biomassa anaeróbia presente em reatores, bem como facilitam os processos de hidrogenização, fissão e fragmentação do anel fenólico durante o tratamento anaeróbio de efluentes com compostos fenólicos.

Há ainda outra hipótese baseada no efeito das quinonas, que podem estar presentes no LCCV. Quinonas tem estrutura semelhante aos taninos e ligninas, e neste trabalho foram todos determinados como sendo taninos totais. Logo há possibilidade de parte dos compostos fenólicos presentes no LCCV serem quinonas. As quinonas podem acelerar as taxas de oxidação de substrato (CERVANTES et al. 2003) o que explicaria as boas eficiências de remoção de compostos fenólicos à medida que se aumenta a proporção de LCCV e conseqüentemente as concentrações de quinonas.

Field et al. (2000) explicaram que as quinonas podem atuar de três maneiras distintas: doando e recebendo elétrons ou como mediadores redox. Como aceptores de elétrons para respiração, as quinonas atuariam recebendo os elétrons de compostos mais suscetíveis à oxidação. Teoricamente dessa maneira haveria uma aceleração da quebra de substratos mais complexos e uma “oferta” de elétrons que poderiam ser conduzidos aos mais diversos processos bioquímicos inclusive à quebra de compostos fenólicos. Como mediadores redox as quinonas atuam eficientemente em processos redutivos (descoloração redutiva) geralmente relacionados à remoção de cor por via anaeróbia. Inicialmente o mediador redox sofre ação enzimática sendo

reduzido biologicamente, em seguida os elétrons são transferidos quimicamente para as moléculas finais (por exemplo, corantes) que se reduzem assim o mediador redox se regenera. Tanto Field et al. (2000) quanto Cervantes et al. (2001) concordam que as quinonas aumentam as taxas de reação, assim sendo, isso contribuiria para justificar o bom desempenho de remoção de compostos fenólicos bem como, boas eficiências de remoção de DQO.

5.2.6. Discussão final

Observando os resultados em conjunto cabe uma discussão considerando as peculiaridades deste estudo.

O LCCV é um produto de origem vegetal sendo assim é provável que sua composição biológica, química e física sofra variação relacionada com ambiente onde o coco é produzido (clima, solo, topografia), com tipo de cultivar, com a idade do fruto e com os tempos decorridos entre a colheita e consumo, e entre consumo e beneficiamento da casca. Essas variações em produtos de origem vegetal são uma dificuldade a mais para o tratamento adotado. Entretanto, o reator UASB utilizado nesta pesquisa, mostrou-se capaz de ser operado tratando um efluente com elevada variabilidade.

O bom desempenho do reator gera dúvidas sobre a real composição fenólica do LCCV. Os métodos utilizados para quantificar os taninos e fenólicos presentes no LCCV são largamente usados e difundidos no meio científico. Entretanto, estes métodos possuem limitações e suas adaptações precisam ser interpretadas adequadamente. O primeiro método estudado foi de Stiasny que quantifica o teor de taninos condensados utilizando formaldeído para precipitar os taninos. No entanto formaldeído pode eventualmente se ligar com outros compostos precipitando não somente taninos. O segundo método utilizado nesta pesquisa usa um padrão de ácido tânico purificado (tanino hidrolisável) para a construção de uma curva de calibração. Este método espectrofotométrico foi adaptado dos ensaios de Lowry et al. (1947) e quantifica os fenólicos totais com base em uma molécula de tanino (ou outro fenólico). É preciso ressaltar que não há no meio científico um método capaz de qualificar ou quantificar mais 3000 tipos de moléculas de taninos. Além do

grande número de moléculas, outra dificuldade é a alta reatividade dos taninos com proteínas e hidrocarbonetos. Os métodos utilizados rotineiramente são aplicados com restrição para grupos específicos de moléculas. A alternativa é utilizar vários métodos de modo mais abrangente possível. Com base nisso, surge uma dificuldade de se afirmar com precisão a real concentração de taninos no LCCV.

Outra variável importante para o bom desempenho de um reator anaeróbio é controle da alcalinidade por um bom álcali exercendo seu papel tamponador eficientemente. Durante grande parte desta pesquisa utilizou-se bicarbonato de sódio na fração de 1 g de NaHCO_3 para 1 g DQO afluente. O LCCV possui DQO média de 70 g DQO/L. Atualmente a prefeitura, em parceria com Embrapa, opera uma usina de beneficiamento de casca de coco verde no bairro do Jangurussú. Processa-se diariamente 30 toneladas de cascas de coco verde gerando 15000 L de LCCV por dia. Seriam necessárias mais de uma tonelada de bicarbonato de sódio por dia a um custo estimado de R\$5,00/Kg (em média) para tamponar adequadamente o efluente do coco. Estudar novos álcalis é necessário na tentativa de trazer viabilidade econômica ao tratamento. O uso de uréia é uma boa alternativa (van HAANDEL 1994).

O reator UASB pode ser perfeitamente utilizado para tratamento do LCCV em grandes volumes, mas com algumas ressalvas. A principal dificuldade a ser enfrentada é conseguir viabilidade econômica para o tratamento. A tecnologia de aproveitamento da casca de coco verde é composta por três máquinas de valor relativamente baixo comparado ao benefício a que se propõe e não requer uma mão-de-obra especializada. Entretanto, essa tecnologia gera um efluente altamente poluidor que exige uma solução de elevada complexidade técnica, ou seja, o resíduo do beneficiamento das cascas demanda um emprego de recursos maior que a própria solução para as cascas de coco verde.

A saída econômica para conseguir sustentabilidade para o tratamento talvez seja conseguida pela exploração dos compostos presentes no LCCV tais como: açúcares, taninos e fármacos (flavonóides, quinonas, catequinas), além do aproveitamento energético pela utilização de metano. Finalmente, pode-se

aumentar a renda da empresa através de créditos de carbono. Agregar valor ao LCCV é sem dúvida uma necessidade.

Atualmente uma pesquisa decorrente dos resultados desta dissertação foi iniciada visando aumentar a robustez do sistema de tratamento. Uréia esta sendo testada como alcalinizante. A pesquisa utiliza um reator anaeróbio em batelada projetado para receber grandes quantidades de LCCV durante o expediente de operação (que não inclui os finais de semana) da usina de beneficiamento de casca de coco verde no bairro do Jangurussu. O estudo utiliza agitação realizada pela recirculação do efluente previamente aerado para remoção de CO_2 diminuindo a acidez (aumentando alcalinidade) reduzindo substancialmente a quantidade de alcalinizante a ser introduzida no sistema.

6. CONCLUSÕES

O LCCV pode ser tratado através de um reator anaeróbio tipo UASB operado com COV de 10 kg/m³ d, obtendo-se eficiência de remoção de DQO média de 80%.

Com os parâmetros descritos acima, pode-se produzir 20 m³ de biogás, ou cerca de 130 KWh, por m³ de afluente.

O LCCV não apresentou toxicidade ao consórcio metanogênico, ocorrendo o contrário, ou seja, o LCCV acelerou a atividade metabólica dos microrganismos, o que foi comprovado pelos valores de AME;

O lodo anaeróbio apresentou AME de 0,22 kgDQO/KgSV.d quando o teste foi realizado com uma solução de ácidos acético e propiônico e 0,26 e 0,28 kgDQO/KgSV.d quando o teste foi realizado com LCCV e glicose respectivamente, indicando que a glicose presente no LCCV foi fundamental para o bom funcionamento do reator;

O reator UASB conseguiu remoções de até 84% dos compostos fenólicos (incluindo taninos);

Há necessidade de adição de alcalinizante para manter o sistema estável em termos de pH, aplicando-se 1g de bicarbonato de sódio por g de DQO afluente.

7. RECOMENDAÇÕES

Um estudo mais aprofundado deve ser realizado sob a perspectiva de aproveitamento do biogás produzido pelo reator UASB operando com LCCV. Como apresentado, as elevadas concentrações de matéria orgânica concomitantemente a capacidade de tratamento podem tornar viável o aproveitamento do metano produzido para a auto-suficiência energética das plantas de tratamento anaeróbio. Nesse sentido atenção especial deve ser dada à biodegradabilidade anaeróbia para LCCV inclusive com estudos aprofundados neste campo.

Um possível empecilho à elucidação da dinâmica de interações entre o LCCV e a digestão anaeróbia é a dificuldade de quantificar e qualificar adequadamente os taninos presentes no LCCV. Todos os métodos utilizados para determinação de taninos sofrem com a carência de padrões puros e com limitações que restringem sua aplicação. Além disso, a grande diversidade de moléculas de taninos dificulta a eliminação de interferentes. Uma investigação sobre a composição fenólica do LCCV seria importante, pois indicaria a presença, ou não, de ligninas, taninos e flavonóides (amplamente utilizados na produção fármacos, corantes, adesivos e estabilizadores microbiológicos).

Um pós-tratamento ao reator UASB deve ser estudado, pois embora haja uma elevada remoção de carga orgânica do LCCV o efluente do reator UASB ainda é possuidor de DQO elevada e taninos. Este efluente deve ser estudado para fins de reuso na produção de adesivos à base de taninos, como corantes à base de catequinas, como acelerador metabólico, uso em controle de pragas, pós-colheita, irrigação de culturas tolerantes a sais e fármacos.

A presença de açúcar e a possível presença de quinonas no LCCV implicam na necessidade de um estudo que forneça subsídios para sua utilização como co-substrato e/ou como mediador redox no metabolismo anaeróbio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akarsubasi, A. T., Ince, O., Oz, N. A., Kidar, B. e Ince, B. K. Evaluation of performance, acetoclastic methanogenic activity and archaeal composition of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters. *Process Biochemistry*, v.41, p.28-35. 2006.

Alves, M., Pereira, A., Mota, M., Novais, J. M. e Colleran, E. Staged and Non-staged Anaerobic Filters: Microbial Activity Segregation, Hydrodynamic Behaviour and Performance. *Chem. Technol. Biotechnol.*, v.73, p.99 -108. 1998.

Alves, M. M., Vieira, J. A. M., Pereira, R. M. Á., Pereira, M. A. e M.Mota. Effects of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part II: Oleic acid toxicity and biodegradability. *Water research*, v.35, p.264-270. 2000.

APHA. Standard Methods for examination of water and wastewater. Washington: American Water Work Association, Water Environmental Federation. 1995

Aquino, S. F., L.Chernicharo, C. A., Foresti, E., Santos, M. D. L. F. D. e Monteggia, U. O. Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.12, n.2, p.192-201. 2007.

Araña, J., Rendón, E. T., Rodríguez, J. M. D., Melián, J. A. H., Díaz, O. G. e Peña, J. P. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, v.44, p.1017-1023. 2001.

Araujo, A. M., Rosa, M. F. e Brígida, A. I. S. Potencial de aproveitamento da casca de coco verde. 50a. Reunión de la sociedad Interamericana de Horticultura Tropical. Limón - Costa Rica: Universidad EARTH, 2004. p.

Araujo, A. M., Rosa, M. F., Crisóstomo, L. A., Figueirêdo, M. C. B. e A.Cunha, E. Avaliação do potencial de aproveitamento do líquido da casca de coco verde. XIX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos: Estratégia para o desenvolvimento. Recife-Pe, 2004. p.

Arunachalam, M., Raj, M. M., Mohan, N. e Mahadevan, A. Biodegradation of Catechin. *Indian Natural Science Academie*, v.4, p.353-370. 2003.

Azbar, N., Ursillo, P. e Speece, R. E. Effect of process configuration and

substrate complexity on the performance of anaerobic process. Water research, v.35, p.817-819. 2001.

Barampouti, E. M. P., Mai, S. T. e Vlyssides, A. G. Dynamic modeling of biogas production in an UASB reactor for potato processing wastewater treatment. Chemical Engineering journal, v.106, p.53-58. 2005.

Bate-Smith, E. C. e Swain, T. Flavonoid compounds. Comparative Biochemistry, v.3A, p.705-809. 1962.

Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, N. e Forster, C. F. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. Bioresource Technology, v.61, n.3, p.239-245. 1997.

Bhat, T. K., Makkar, H. P. S. e Singh, B. Preliminary studies on tannin degradation by *Aspergillus niger* van Tieghem MTCC 2425. Letters in Applied Microbiology, v.25, p.22-23. 1997.

Bhat, T. K., Singh, B. e Sharma, O. P. Microbial degradation of tannins - A current perspective. Biodegradation, v.9, p.343-357. 1998.

Borja, R., Martín, A., Sánchez, E., Rincón, B. e Raposo, F. Kinetic modelling of the hydrolysis acidogenic and methanogenic steps in the anaerobic digestion of two-phase olive pomace (TPOP). Process Biochemistry, v.40, p.1841-1847. 2005.

Boye, B., Farnia, G., Sardoná, G., Buso, A. e Giomo, M. Removal of vegetal tannins from wastewater by eletroprecipitation combined with electrogenerated oxidation. Journal of applied eletrochesmitry, v.35, p.369-374. 2004.

Buchauer, K. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment processes. Water S. A, v.24, n.01, 1 de Janeiro de 1998. 1998.

Campos, J. R. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo,. Rio de Janeiro: ABES, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1999

Carrijo, O. A., Liz, R. S. e Makishima, N. Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola. Hort. Bras., v.20, n.4, p.533-535. 2002.

Cavalcanti, P. F. F. Integrated application of the UASB reactor and ponds for domestic sewage treatment in tropical regions. Sub-department of environmental technology, Wageningen, Wageningen - Netherlands, 2003.

Cervantes, F. J., Dijksma, W., Dac, T. D.-., Ivanova, A., Lettinga, G. e Field, J. A. Anaerobic Mineralization of Toluene by Enriched Sediments with Quinones and Humus as Terminal Electron Acceptores. Applied and Environmental Microbiology, v.67, n.10, p.4471-4478. 2001.

Cervantes, F. J., Velde, S. V. D., Lettinga, G. e Field, J. A. Quinones as terminal electron acceptores for anaerobic microbial oxidation of phenolics compounds. Biodegradation, v.11, p.313-321. 2000.

Chen, Y., Cheng, J. J. e Creamer, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Bioresource Technology. 2007.

Chernicharo, C. A. L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte-Brasil: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental UFMG, v.5. 1997. 85-88 p. (Biomassa nos Sistemas Anaeróbios)

Collins, G., Woods, A., Mchugh, S., Carton, M. W. e O'flaherty, V. Microbial community structure and methanogenic activity during star-up of psychrophilic anaerobic digesters treating syntetic industrial wastewaters. Federation of European Microbiological Societies- Microbiology Ecology, v.46, p.159-170. 2003.

Deschamps, A. M. e Lebeault, J. M. Production of gallic acid from tara (*Caesalpinia spinosa*) tannin by bacterial strains. Biotechnology, n.6, p.237-242. 1984.

Dos-Santos, A. B. Reductive Decolourisation of Dyes by Thermophilic Anaerobic Granular Sludge. Department of Environmental Technology, Wageningen University., Wageningen, 2005.

Embrapa. Unidade de beneficiamento de casca de coco verde. Agroindústria Tropical, n.113, p.6-7. 2005.

Esquenazi, D., Wigg, M. D., Miranda, M. M. F. S., Rodrigues, H. M., Tostes, J. B. F., Rozental, S., Silva, A. J. R. D. e Alviano, C. S. Antimicrobial and antiviral activities of polyphenolics from *Cocos nucifera* Linn (Palmae) husk fiber extract. Research in Microbiology, v.153, p.647-652. 2002.

Farabegoli, G., Carucci, A., Majone, M. e Rolle, E. Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. Journal of environmental Management, v.71, p.345-349. 2004.

Fernández, J. M., Omil, F., Méndez, R. e Lema, J. M. Anaerobic treatment of fibreboard manufacturing wastewaters in a pilot scale hybrid reactor. Water research, v.35, n.17, p.4150-4158. 2001.

Field, J., Sierra-Álvarez, R., Lettinga, G. e Rintala, J. Environmental biotechnology for the treatment of forest industry pollutants. Profiles on Biotechnology. IV Congreso Nacional y I Hispano-Luso de Biotecnología (BIOTEC), 1992. 357-365 p.

Field, J. A. Limits of anaerobic biodegradation. Water science and technology, v.45, n.10, p.9-18. 2002.

Field, J. A., Cervantes, F. J., Van-Der-Zee, F. P. e Lettinga, G. Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review. Water Science and Technology, v.42, n.5-6, p.215-222. 2000.

Field, J. A. e Lettinga, G. The methanogenic toxicity and anaerobic degradability of a hydrolyzable tannin. Water research, v.21, n.3, p.367-374. 1986.

Field, J. A. e Lettinga, G. Toxicity of tannic compounds to microorganisms. Hemingway RW e Laks plant poliphenos. New York, 1992. 673-692 p.

Freitas Neto, M. A. TRATAMENTO BIOLÓGICO DO LÍQUIDO DA CASCA DO COCO VERDE. Engenharia Civil - Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

Frigon, J. C., Cimpola, R. e Guiot, S. R. Sequential anaerobic/aerobic biotreatment of bark leachate. Water science and technology, v.48, n.6, p.203-209. 2003.

Garrote, J. I., Bao, M., Castro, P. e Bao, M. J. Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. Water research, v.29, n.11, p.2605-2608. 1995.

Grigsby, W. e Warnes, J. Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermoset adhesives. Holz Roh Werkst, v.62, p.433-438. 2004.

Gujer, W. e Zehnder, A. J. B. Conversion processes in anaerobic digestion. Water Science Technology, v.65, p.20-30. 1983.

Guo, J., Zhoua, J., Wang, D., Tiana, C., Ping Wang, Uddina, M. S. e Yua, H. Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria. Elsevier Science, p.426-432. 2006.

Haslam, E. Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological function. Cambridge University press, Cambridge, U. K., 1998.

He, Q., Yao, K., Sun, D. e Shi, B. Biodegradability of tannin-containing

wastewater from leather industry. Biodegradation. 2006.

Hirata, Y. S. Nutrição, Inibição, Crescimento e Aspectos Bioquímicos In: HIRATA, Y.S. Célula Microbiana. CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS. Florianópolis, 1997. 12-13 p.

Hollingsworth, J., Alvarez, R. S.-., Zhou, M., Ogden, K. L. e Field, J. A. Anaerobic biodegradability and metanogenic toxicity of key constituents in copper chemical mechanical planarization effluents of the semiconductor industry. Chemosphere, v.59, p.1219-1228. 2005.

Hopper, W. e Mahadevan, A. Degradation of catechin by Bradyrhizobium japonicum. Biodegradation, v.8, p.159-165. 1997.

Iaconi, C. D., Lopez, A., Ramadori, R., Pinto, A. C. D. e Passino, R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). Water research, v.36, p.2205-2214. 2001.

Ince, O., Anderson, G. K. e Kasapgil, B. CONTROL OF ORGANIC LOADING RATE USING THE SPECIFIC METHANOGENIC ACTIVITY TEST DURING START-UP OF AN ANAEROBIC DIGESTION SYSTEM. Water research, v.29, n.349-355. 1995.

Jiménez, A. M., Borja, R. e Martin, A. Aerobic-Anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. Process Biochemistry, v.38, p.1275-1284. 2002.

Klinkow, N., Oleksy-Frenzel, J. e Jekel, M. Toxicity-Directed fractionation of organic compounds in Tannery wastewater with regard to their molecular weight and polarity. Water Research, v.32, n.09, p.2583 - 2592. 1998.

Kortekaas, S., Vidal, G., Yan-Ling, H., Lettinga, G. e Field', J. A. Anaerobic-Aerobic Treatment of Toxic Pulping Black Liquor with Upfront Effluent Recirculation. JOURNAL OF FERMENTATION AND BIOENGINEERING, v.86, n.1, p.97-110. 1998.

Lefebvre, O., Vasudevan, N., Torrijos, M., Thanasekaran, K. e Moletta, R. Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor. Water research, v.39, p.1471-1480. 2005.

Leitão, R. C. Robustness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions. Wageningen University, Wageningen, 2004.

Leitão, R. C., Santaella, S. T., Haandel, A. C. V., Zeeman, G. e Lettinga, G. The effects of hydraulic and organic shock loads on the robustness of upflow anaerobic sludge blanket reactors treating sewage. Water science and

technology, v.54, n.2, p.49-55. 2006.

Lettinga, G. Sustainable Integrated Biological Wastewater Treatment. *Water Science and Technology*, v.33, p.85-98. 1996.

Lettinga, G. Lecture notes: Biological Wastewater treatment - Part I Anaerobic Wastewater treatment 1998.

Lettinga, G., Lettinga, G., Lettinga, G., Lettinga, G. e Lettinga, G. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment especially anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, v.22, n.4, p.699-734. 1980.

López-Fuiza, J., Omil, F. e Méndez, R. Anaerobic treatment of natural tannin extracts in UASB reactors. *Water science and technology*, v.48, n.6, p.157-163. 2003.

Lowry, O. H., Rosebrouh, N. J. e Farr, A. L. Protein measurement with folin fenol reagent. *Journal Biological Chemistry*, v.170, n.23, p.265-270. 1947.

Lu, Z. e Hegemann, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. *Water research*, v.32, p.209-215. 1998.

Metcalf e Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. p.1819. 2003.

Michaud, S., Bernet, N., Buffière, P. e J.P.Delgenés. Use do methane yield to indicate the metabolic behaviour of methanogenic biofilms. *Process Biochemistry*. 2005.

Mingshu, L., Kai, Y., Qiang, H. e Dongying, J. Biodegradations of gallotannins and ellagitaninns. *Basic Microbiologic*, v.46, p.68-84. 2006.

Monteggia, L. O. *The Use of Specific Methanogenic Activity for Controlling Anaerobic Reactors*. University of Newcastle Upon Tyne, Newcastle-England, 1991. 307 p.

Mueller-Harvey, I. Analysis of hydrolysable tannins. *Animal Feed Science and Technology*, v.91, p.3-20. 2001.

Nakhla, G. F. e Suidanb, M. T. Anaerobic toxic wastes treatment: dilution effects. *Journal of Hazardous Materials*, n.42, p.71-86. 1995.

Nelson, K. E., Pell, A. N., Doane, P. H., Giner-Chavez, B. I. e Schofield, P. Chemical and Biological assays to evaluate bacterial inhibition by tannins. *Journal of chemical Ecology*, v.23, n.4, p.1175-1194. 1997.

Omil, F., Méndez, D., Vidal, G., Méndez, R. e Lema, J. M. Biodegradation of formaldehyde under anaerobic conditions. Elsevier Science, v.24, p.255-262. 1999.

Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y. e P.L.Mccarty. Biossay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Water research, v.13, p.485-492. 1979.

Parkin, G. F., Speece, R. E., C.H.J.Yang e W.M.Kocher. Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. WPCF, v.55, n.1. 1983.

Penna, J. A. Estudo da metodologia do teste de atividade metanogênica específica. Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

Piringer, G. e Bhattacharya, S. K. Toxicity and fate of pentachlorophenol in anaerobic acidogenic systems. Elsevier Science, v.30, n.12, p.2674-2682. 1998.

Poetsch, P. B. e Koetz, P. R. SISTEMA DE DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA DE LODOS ANAERÓBIOS. Rev. Bras. de AGROCIÊNCIA, v.4, n.3, p.161-165. 1998.

Puig-Grajales, L., Tan, N. G., Zee, F. V. D., Razo-Flores, E. e Field, J. A. Anaerobic biodegradability of alkylphenols and fuel oxygenates in the presence of alternative electron acceptors. Appl. Microbiol. Biotechnology, v.54, p.692-697. 2000.

Puñal, A., Roca, E. e Lema, J. M. An expert system for monitoring and diagnosis of anaerobic wastewater treatment plants. Water Research, v.36, p.2656-2666. 2002.

Rakesh, D. D., Bhat, T. K. e Singh, B. Effect of fungal treatment on composition, tannin levels and digestibility of black locust (*Robinia pseudoacacia*) leaves. Gen. Appl. Microbiol, v.46, p.99-103. 2000.

Razo-Flores, E., Svitelskaya, A., Donlon, B., Field, J. e Lettinga, G. The Effect Of Granular Sludge Source On The Anaerobic Biodegradability Of Aromatic Compounds. Bioresource Technology, v.56, p.215-220. 1996.

Reemtsma, T. e Jekel, M. Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. Water research, v.31, n.5, p.1035-1046. 1996.

Ripley, L. E., Boyle, W. C. e Converse, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. Journal Water Pollution Control

Federation, v.58, n.5, p.406-411. 1986.

Rosa, M. F., Santos, F. J. S., Montenegro, A. A. T., Abreu, F. A. P., Correia, D., Araújo, F. B. S. e Norões, E. R. V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. 54. Fortaleza: Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical 2001.

Scalbert, A. Antimicrobial properties of tannins. *Phytochemistry*, v.30, p.3875-3883. 1991.

Schofield, P., Mbugua, D. M. e Pell, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology*, v.91, p.21-40. 2001.

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

She, Z., Gao, M., Jin, C., Chen, Y. e Yu, J. Toxicity and biodegradation of 2,4-dinitrophenol and 3-nitrophenol in anaerobic systems. *Process Biochemistry*, v.40, p.3017-3024. 2005.

Sierra-Álvarez, R., J.Field, Kortekaas, S. e Lettinga, G. Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants. *Water science and technology*, v.29, n.5/6, p.353-364. 1995.

Song, Z., Williams, C. J. e Edyvean, R. G. J. Sedimentation of tannery wastewater. *Water research*, v.34, p.2171-2176. 1999.

Sossa, K., Alarcón, M., Aspé, E. e Urrutia, H. Effect of ammonia on the methanogenic activity of methylaminotrophic methane producing *Archaea* enriched biofilm. *Anaerobe*, v.10, p.13-18. 2004.

Soto, M., Field, J. A. e Lettinga, G. Anaerobic biodegradation and toxicity of eucalyptus fiber board wastewater. *Journal chem. Technology Biotechnology*, v.52, n.163-176. 1991.

Soto, M., Mendez, R. e Lema, J. M. Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. *Water research*, v.27, n.8, p.1361-1376. 1993.

Speece, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Vanderbilt University. United States of America. 1995

Spencer, C. M., Cai, Y., Matin, R., Gaffiney, S. H., P.N.Goulding, Magnolato, D., Lilley, T. H. e Haslam, E. Polyphenol complexation - some thoughts and observations. *Phytochemistry*, v.27, p.2397-2409. 1998.

Stevenson, F. J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley and Sons. 1994

Suthanthanrarajan, R., Ravindranath, E., Chitra, K., Umamahesvari, B., Ramesh, T. e Rajamani, S. Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater. Desalination, v.164, p.151-156. 2004.

Szpyrkowicz, L., Kelsall, G. H., N.Kaul, S. e Faveri, M. D. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. Chemical engineering science, v.56, p.1579-1586. 2001.

Tavendale, M. H., Meagher, L. P., Pacheco, D., Walker, N., Attwood, G. e Sivakumaran, S. Methane production from in vitro rumen incubations with *Lotus pendunculatus* and *Medicago sativa* and effects of extractable condensed tannin fractions on methanogenesis. Animal Feed Science and Technology, v.123, n.124, p.404-419. 2005.

Teixeira, R. B. Fermentação alcoólica utilizando o Líquido da Casca do Coco Verde como nutrientes. Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

Tham, P. T. e Kennedy, K. J. Anaerobic biodegradation of aircraft deicing fluid in UASB reactors. Water Research, v.38, p.2515-2528. 2004.

Trugillho, P. F., Caixeta, R. P., Lima, J. T. e Mendes, L. M. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. CERNE, v.3, n.1, p.01-13. 1997.

van der Zee, F. P., Bouwman, R. H. M., Strik, D. P. B. T. B., Lettinga, G. e Field, J. A. Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. Biotechnology Bioengineering, v.75, p.691-701. 2001.

van Haandel, A. C. Influence of the digested COD concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. Water science and technology, v.30, n.8, p.23-34. 1994.

van Haandel, A. C. e Lettinga, G. Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente. Campina Grande: Epgraf. 1994. 240 p.

Vidal, G. e Diez, M. C. Methanogenic toxicity and continuous anaerobic treatment of wood processing effluents. Journal of Environmental Management, v.74, n.317-325. 2005.

Vidal, G., Videla, S. e Diez, M. C. Molecular weight distribution of *Pinus radiata* kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. Bioresource

Techology, v.77, p.183-191. 2001.

Vijayaraghavan, K. e Murthy, D. V. S. Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters. *Bioprocess Engineering*, v.16, p.151-155. 1997.

Vijayaraghavan, K. e Ramanujam, T. K. Effect of chloride and condensable tannin in anaerobic degradation of tannery wastewaters. *Bioprocess Engineering*, v.20, n.499-503. 1999.

Wang, Y.-S., Odle, W. S., Eleazer, W. E. e Barlaz, M. A. Methane potential of food waste and anaerobic toxicity of leachate produced during food waste decomposition. *Waste Management & Research*, v.15, p.149-167. 1997.

Wiemann, M., Schenk, H. e Hegemann, W. Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination. *Water research*, v.32, n.3, p.774-780. 1997.

Xie, D.-Y. e Dixon, R. A. Proanthocyanidin biosynthesis – still more questions than answers? *Phytochemistry*, v.66, p.2127–2144. 2005.

Zenaitis, M. G., Sandhu, H. e Duff, S. J. B. Combined biological and ozone treatment of log yard run-off. *Water Research*, v.36, p.2053-2061. 2002.