

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

**TRATAMENTO ANAERÓBIO – AERÓBIO DE ÁGUAS**  
**RESIDUÁRIAS DO PROCESSAMENTO DE FRUTOS DE CAFEIRO EM**  
**REATORES BIOLÓGICOS**

**Alejandra Carolina Villa Montoya**

Microbiologista Industrial e Ambiental

2015

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

**TRATAMENTO ANAERÓBIO – AERÓBIO DE ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS DO PROCESSAMENTO DE FRUTOS DE CAFEIEIRO EM  
REATORES BIOLÓGICOS**

**Alejandra Carolina Villa Montoya**

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

**Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Inês Tiraboshi Ferro**

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

V712t Villa Montoya, Alejandra Carolina  
Tratamento anaeróbio – aeróbio de águas residuárias do  
processamento de cafeeiro em reatores biológicos / Alejandra  
Carolina Villa Montoya. -- Jaboticabal, 2015  
xi, 103 p : il. ; 29 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2015  
Orientador: Roberto Alves de Oliveira  
Coorientadora: Maria Inês Tiraboshi Ferro  
Banca examinadora: Mariana Carina Frigieri Salaro, Valéria Del  
Neri

Bibliografia

1. Café. 2. Reator RBS. 3. UASB dois estágios. 4. Resíduos  
agroindustriais. 5. Reuso da água. 6. Tratamento combinado. I. Título.  
II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 628.16:576.8

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação –  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**CAMPUS DE JABOTICABAL**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL**

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** TRATAMENTO ANAERÓBIO - AERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO  
PROCESSAMENTO DE FRUTOS DE CAFEEIRO EM REATORES BIOLÓGICOS

**AUTORA:** ALEJANDRA CAROLINA VILLA MONTOYA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

**COORIENTADORA:** Profa. Dra. MARIA INÊS TIRABOSCHI FERRO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM MICROBIOLOGIA  
AGROPECUÁRIA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

Departamento de Engenharia Rural / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

Profa. Dra. MARIANA CARINA FRIGIERI

Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal / Jaboticabal/SP

Profa. Dra. VALERIA DEL NERY

Universidade de São Paulo / São Carlos/SP

Data da realização: 27 de fevereiro de 2015.

#### **DADOS CURRICULARES DA AUTORA**

Alejandra Carolina Villa Montoya – Filha de Hugo Alejandro Villa e Maria de las Mercedes Montoya Suarez, nascida em Medellín, no Departamento de Antioquia, no dia 10 de abril de 1989. Graduada em Microbiologia Industrial e Ambiental pela Universidade de Antioquia de Medellín (UdeA) – Antioquia, Colômbia, em dezembro de 2011. Em março de 2013 iniciou o curso de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária, em nível de Mestrado, na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, da Universidade Estadual Paulista - UNESP, situada em Jaboticabal – SP.

*“Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender a fazer o caminho caminhando, refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar”.*

Paulo Freire.

Dedico este trabajo a Dios y mi familia, Mercedes, Hugo y Victor:

*“Podre haber dicho adiós a mi familia y amigos y alejarme kilómetros y kilómetros, pero al mismo tiempo llevarlos en mi corazón, en mi mente, en mi estómago, pues yo no solamente vivo en el mundo, el mundo vive en mi”.*

Frederick Buechner.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pois coloquei minha vida em suas mãos e pedi que marcasse meu caminho e permitisse sempre fazer as melhores escolhas. Foi ele quem me trouxe até aqui, e me proporcionou calma e sabedoria nos momentos difíceis.

Ao professor Roberto Alves de Oliveira e a professora Maria Inês Tiraboshi Ferro. Obrigada pela paciência, apoio e principalmente pela confiança, pois foram vocês quem permitiram eu sair do meu país para buscar os meus sonhos, e me deram um presente que até ontem, somente meus pais tinham fornecido, a educação! Será algo que levarei para sempre e sem dúvida permitirá um futuro melhor e próspero a mim e a toda minha família.

A CAPES, pelo auxílio concedido.

À fazenda “Três irmãos” pelo fornecimento das águas residuárias.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Rural pela ajuda, Ailton, Luizinho, Davi, Marquinho.

À FCAV/UNESP pelo curso de pós-graduação.

Ao Marco Túlio, o “Kpão”, pela atenção na realização das cromatografias gasosas.

À professora Rose Maria Duda, pelo esforço e empenho diário para realização de nossos trabalhos.



A meus amigos Daiana, Raissa, Aureo, Valciney, Ailton e Wilmar. Vocês são co-autores deste projeto, muitas vezes priorizaram minhas coisas às suas, me concederam horas felizes, assim como orientações e conselhos.

A minha segunda família, a República Sófadinhas. Vocês cuidaram de mim, de minhas enfermidades, medos e tristezas, ofereceram sempre um lar no qual aprendi a amar, e que me ajudou a suportar os dias de saudade de minha família.

A meus pais, Hugo e Mercedes, e meu irmão Victor. Para vocês dedico estes dois anos de trabalho, que foram dedicados para orgulhecer vocês e assegurar uma vida juntos muito melhor. A minha mãe pela amizade, educação, amor, preocupação, risadas, e principalmente orações. Ao meu pai pela confiança, horas de conversas, sábios conselhos e amor. Ao meu irmão, por sempre acreditar em meus projetos, ser meu primeiro orientador, sacrificar muitas coisas por mim. Vocês impulsionam a minha vida, e agradeço muito por sempre ter colocado meu futuro acima dos seus, por me fortalecer e fazer sentir alguém importante, e nunca me deixar sozinha. Amo vocês.

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>.x</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xi</b>
<b>I.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>II.REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1. Café no mundo.....	4
2.2. Aspectos gerais.....	4
2.3. Processamento do café via úmida.....	5
2.4. Águas residuárias do processamento de café (ARC).....	6
2.5. Digestão anaeróbia.....	8
2.6. Microbiologia da digestão anaeróbia.....	10
2.7. Reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB).....	11
2.8. Reatores em batelada sequenciais (RBS).....	12
2.9. Águas residuárias do processamento de café: Tratamento anaeróbio e pós-tratamento aeróbio de efluentes.....	15
<b>III. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
3.1. Local do experimento.....	22
3.2. Reatores UASB em dois estagios e reator RBS.....	23
3.3. Preparação das águas residuárias do processamento de café (ARC).....	25
3.4. Inóculo.....	25
3.5. Partida.....	25

3.6. Condições de operação.....	26
3.6.1. Avaliação das variações na carga orgânica volumétrica (COV).....	27
3.6.2. Avaliação da suplementação de fósforo.....	27
3.6.3. Avaliação de choque de carga orgânica volumétrica (COV).....	27
3.6.4. Ciclos operacionais do Reator em Batelada Sequencial (RBS).....	27
3.7. Amostragem e avaliações.....	28
3.7.1. Biogás.....	30
3.8. Análise estatística .....	31
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
4.1. Temperatura.....	32
4.2. Características das águas residuárias do processamento de frutos de cafeeiro (ARC) afluente.....	33
4.3. pH, ácidos voláteis totais e alcalinidade dos reatores UASB e RBS.....	36
4.4. Matéria Orgânica.....	40
4.4.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS para a remoção de matéria orgânica.....	40
4.5. Produção de biogás no reator UASB em dois estágios.....	46
4.6. Lodo.....	49
4.7. Fenóis totais.....	51
4.7.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS para a remoção de fenóis.....	51
4.8. Macronutrientes: Nitrogênio e fósforo.....	54
4.8.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS para a remoção de nitrogênio e fósforo.....	54
4.9. Potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na) .....	62
4.9.1. Desempenho do reator UASB dois estágios e do RBS na remoção de potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na).....	62

4.10. Ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu).....	65
4.10.1. Desempenho do reator UASB dois estágios e do RBS na remoção de ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu).....	65
4.11. Ajuste de modelo linear múltiplo e desenho de superfície de resposta..	69
4.12. Choque de carga: Acidificação e recuperação dos reatores biológicos.	70
<b>V. CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>VI. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> Local do experimento: Instalações experimentais, do laboratório de Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Câmpus de Jaboticabal, da Universidade Estadual Paulista – UNESP.....	22
<b>FIGURA 2.</b> Vista lateral esquemática do sistema de tratamento das águas residuárias do processamento do café (ARC), com reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios, seguidos do reator em batelada sequencial (RBS) .....	23
<b>FIGURA 3.</b> Foto do sistema de tratamento das águas residuárias do processamento do café (ARC), com reatores de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios seguidos, R1 e R2, seguidos do reator em batelada sequencial (RBS) .....	24
<b>FIGURA 4.</b> Intervalos de confiança para as temperaturas médias (°C) do ar na partida e ensaios 1, 2 e 3 .....	32
<b>FIGURA 5.</b> Variação temporal do pH, alcalinidade parcial (AP) e ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.....	37
<b>FIGURA 6.</b> Intervalos e confiança para alcalinidade parcial (AP) ( $\text{mg L}^{-1}$ de $\text{CaCO}_3$ ) e relação alcalinidade parcial e intermediária (AI/AP) nos afluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.....	38
<b>FIGURA 7.</b> Intervalos de confiança para as eficiências de remoção (%) de demanda química de oxigênio total (DQO <sub>total</sub> ) e dissolvida (DQO <sub>diss</sub> ) dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.....	42
<b>FIGURA 8.</b> Variação temporal da demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3. ....	43
<b>FIGURA 9.</b> Intervalos de confiança para o teor de $\text{CH}_4$ (%) nos reatores UASB em dois estágios durante os ensaios 1, 2 e 3.....	47

<b>FIGURA 10.</b> Variação temporal na produção volumétrica e específica de metano nos reatores UASB em dois estágios durante os ensaios 1, 2 e 3.....	48
<b>FIGURA 11.</b> Variação temporal dos fenóis totais (FT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.....	52
<b>FIGURA 12.</b> Intervalos de confiança para nitrogênio amoniacal (N-am.) nos afluentes (B) e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante ensaios 1, 2 e 3..	56
<b>FIGURA 13.</b> Intervalos de confiança para as eficiências de remoção (%) de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (PT) nos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.....	56
<b>FIGURA 14.</b> Variação temporal do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (PT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.....	57
<b>FIGURA 15.</b> Variação temporal do nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrito, nitrato, oxigênio dissolvido (OD) e fósforo total (PT) nos efluentes do RBS durante os ensaios 1, 2 e 3. ....	61
<b>FIGURA 16.</b> Superfície de resposta para a produção volumétrica de CH <sub>4</sub> (L CH <sub>4</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) influenciada pelas variáveis carga orgânica volumétrica (COV: (g (L d) <sup>-1</sup> )) e tempo (dias de operação). ....	70
<b>FIGURA 17.</b> Variação temporal dos ácidos voláteis totais (AVT) e produção volumétrica de metano durante as etapas de acidificação e recuperação dos reatores biológicos.....	71
<b>FIGURA 18.</b> Variação temporal dos ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade parcial (AP), nitrogênio amoniacal (N-am.) e concentração de substrato (afluente) durante as etapas de acidificação e recuperação dos reatores biológicos .....	73

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> Caraterísticas físico-químicas das águas residuárias do processamento do café por via úmida (ARC).....	16
<b>TABELA 2.</b> Sistemas anaeróbios operando com águas residuárias do processamento do café por via úmida (ARC).....	17
<b>TABELA 3.</b> Sistemas de pós-tratamento aeróbios com águas residuárias do processamento do café por via úmida (ARC). .....	20
<b>TABELA 4.</b> Condições operacionais impostas nos reatores UASB em dois estágios para o tratamento das águas residuárias do processamento de café (ARC), durante os ensaios 1, 2 e 3. ....	26
<b>TABELA 5.</b> Ciclos operacionais do Reator em Batelada Sequencial (RBS) durante os ensaios 1, 2 e 3. ....	28
<b>TABELA 6.</b> Determinações físico-químicas e frequências de análise para os afluentes, efluentes e lodos dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS, e biogás dos reatores UASB .....	29
<b>TABELA 7.</b> Temperatura média, máxima e mínima do ar durante a operação dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS.....	32
<b>TABELA 8.</b> Caraterísticas físico-químicas das águas residuárias do processamento do café (ARC) durante os ensaios 1, 2 e 3.....	34
<b>TABELA 9.</b> Valores médios de pH, ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade parcial (AP) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS.....	36
<b>TABELA 10.</b> Valores médios de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), demanda química de oxigênio total (DQOtotal) e dissolvida (DQOdiss) no afluente e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos do RBS e eficiências de remoção. ....	41
<b>TABELA 11.</b> Valores médios da produção volumétrica e específica de metano, e da percentagem de metano no biogás dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios. ....	46

<b>TABELA 12.</b> Sólidos totais (ST) e voláteis (SV) no lodo presente nos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS utilizados no tratamento de águas residuárias do processamento do café (ARC).....	50
<b>TABELA 13.</b> Valores médios de fenóis totais (FT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS e eficiências de remoção.....	52
<b>TABELA 14.</b> Valores médios de nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (PT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS e eficiências de remoção .....	55
<b>TABELA 15.</b> Valores médios de oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrato, nitrito e fósforo total (PT) nos efluentes do reator em batelada sequencial (RBS).....	60
<b>TABELA 16.</b> Valores médios e remoção de K, Ca, Mg e Na nos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS.....	63
<b>TABELA 17.</b> Valores médios e remoção de Fe, Zn, Cu e Mn nos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS.....	66
<b>TABELA 18.</b> Modelos e indicadores de correlação entre as variáveis de operação do R1 do sistema UASB. ....	69
<b>TABELA 19.</b> Valores médios de K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos do RBS durante as etapas de acidificação e recuperação dos reatores biológicos .....	72



## LISTA DE ABREVIATURAS

AI - Alcalinidade Intermediária  
AP - Alcalinidade Parcial  
ARC – Águas Residuárias do Processamento de Café  
AT - Alcalinidade Total  
AVT - Ácidos Voláteis Totais  
C.V - Coeficiente de Variação  
COV - Carga Orgânica Volumétrica  
CNTP - Condições normais de temperatura e pressão  
DQO - Demanda Química de Oxigênio  
DQOdiss - Demanda química de oxigênio da fração dissolvida  
FCAV - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias  
FT - Fenóis Totais  
N-am. - Nitrogênio Amoniacal  
NTK - Nitrogênio Total Kjeldahl  
N-org. - Nitrogênio Orgânico  
OD - Oxigênio Dissolvido  
OAP – Organismos acumuladores de fosfato  
pH - Potencial Hidrogênionico  
PHB - Polihidroxibutirato  
PT - Fósforo Total  
PVC - Policloreto de Vinila  
R1 - Reator UASB 1  
R2 - Reator UASB 2  
RBS - Reator em batelada sequencial  
SFS – Super fosfato simples  
SST - Sólidos Suspensos Totais  
SSV - Sólidos Suspensos Voláteis  
ST - Sólidos Totais  
SV - Sólidos Voláteis  
TDH - Tempo de Detenção Hidráulica

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UNESP - Universidade Estadual Paulista

## RESUMO

As águas residuárias do processamento de frutos de cafeeiro por via úmida (ARC) constituem-se num importante resíduo orgânico com grande potencial poluente. A digestão anaeróbia em dois estágios combinado com o pós-tratamento aeróbio, possibilita a produção de subprodutos com valor agregado. Neste trabalho foi avaliada a combinação de dois reatores UASB em série (R1 e R2) seguidos de um reator em batelada sequencial (RBS), para a produção de metano e efluente estabilizado com e sem suplementação de fósforo. Foi aplicado o aumento gradual de cargas orgânicas volumétricas (COV) de 0,5 a 6 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>, com tempos de detenção hidráulica de 60, 30 e 24 h no R1, R2 e RBS, respectivamente. A demanda química de oxigênio (DQO) dos afluentes aumentou de 6974 para 14939 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, com isto, as remoções diminuíram de 87% para 80%, e a suplementação de fósforo não teve um efeito significativo sobre a remoção da matéria orgânica. A correção nutricional permitiu melhorar a qualidade dos efluentes, aumentando as eficiências de remoção de fenóis de 70% para 94% com fósforo, porém não houve aumento da produção de biogás com a correção nutricional. As maiores produções de metano ocorreram no R1, e foram de 0,29 e 0,74 L CH<sub>4</sub> (L d)<sup>-1</sup> nos diferentes ensaios. Adicionalmente, o sistema anaeróbio – aeróbio removeu de 40% a 71% de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (PT) sem correção nutricional do afluente, e 41% e 81% de NTK e PT quando o afluente foi corrigido. Houve remoções de elementos inorgânicos como Fe, Zn, Cu, Mn, Mg, Ca e K, principalmente durante a digestão anaeróbia. Observou-se baixo desempenho para a produção de biogás e qualidade do efluente no R2, embora permitisse estabilizar os choques de carga e compostos tóxicos, como fenóis, durante as mudanças nas características físico-químicas das ARC. No RBS ocorreram fenômenos de nitrificação e remoção biológica de fósforo significativamente igual, mesmo com o decréscimo do tempo de reação aeróbia e a adição do ciclo de reação anóxica. Nos reatores UASB, em série, foi observada a remoção da matéria orgânica superior a 80% com tempos de detenção hidráulica de 90 h.

### Palavras-chave

Café, Reator RBS, UASB dois estágios, Resíduos agroindústrias, Reuso da água, Tratamento combinado.

## ABSTRACT -

Coffee processing wastewater (CPWW) is an important organic waste with high pollution potential. Anaerobic digestion in two-stages combined with post-treatment with aerobic phase, can enable the production of by-products with added value. In this study we evaluated the combination of two-stage UASB reactors (R1 and R2) followed by Sequential Batch Reactor (SBR), for the stabilized effluent and methane production, with and without phosphorus supplementation. We applied gradual increase of organic loading rate (OLR) from 0,5 to 6 g COD<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>, with hydraulic retention times (HRT) of 60, 30 and 24 h in R1, R2 and SBR, respectively. The affluent COD was increased from 6974 to 14939 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, thus decreased of removals from 87% to 80%, while phosphorus supplementation had no significant effect on the organic matter removal. Although, the nutritional correction improved effluent quality, increasing the phenol removal efficiencies from 70% to 94% with phosphorus addition, however did not induce differences in the biogas production. The highest methane production occurred in R1 and were 0,29 and 0,74 L CH<sub>4</sub> (L d)<sup>-1</sup> in the different tests. Additionally, the anaerobic - aerobic system removed from 40% to 71% of the total Kjeldahl nitrogen (TKN) and total phosphorus (TP) without affluent nutritional correction, and from 41 to 81% of TKN and TP when the affluent was corrected. Similarly, obtained inorganic elements removal such as Fe, Zn, Cu, Mn, Mg, Ca and K, especially during anaerobic digestion. The R2 showed low performance both for the production of bioenergy as to improve the quality of the effluent, although helped to stabilize the load shocks and toxic compounds such as phenols before changes in physical and chemical characteristics of CPWW. In the RBS were observed nitrification and biological phosphorus removal phenomena, although it decreased the aerobic reaction time and will add one anoxic reaction cycle. UASB system showed an 80% capacity for removing organic matter with HRTs of 90 h.

## Keywords

Coffee, SBR reactor, two-stage UASB, agro-industrial wastes, water re-use, combined treatment.

## I. INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos mais cultivados no mundo. Cerca de 80 países participam da comercialização do café, destacando-se o Brasil, o Vietnã e a Colômbia, que são os responsáveis por mais da metade da produção mundial. A qualidade do café é um fator decisivo na comercialização. Aproximadamente 80% do café é processado por via úmida, visando melhorar a qualidade do produto, pois permite a remoção da polpa e mucilagem do fruto (KULANDAIVELU; BHAT, 2012).

O processamento do café por via úmida utiliza grandes volumes de água, que variam de 1 a 15 L de água por litro de grãos, produzindo de  $10 \times 10^5$  a  $31 \times 10^5$  m<sup>3</sup> de águas residuárias do processamento de café (ARC) anualmente, com demanda química de oxigênio (DQO) superior a 20.000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> (BEYENE et al., 2014; KULANDAIVELU; BHAT, 2012). As ARC são altamente poluentes, causando grande preocupação para o setor, pela dificuldade de reutilização, alto volume de armazenamento e efeitos negativos ao ambiente. Entre as consequências negativas no ambiente devido à descarga de ARC não tratadas, estão a eutrofização e morte da biota aquática, como consequência da descarga de ARC em corpos d'água, a acidificação e salinização dos solos quando utilizada para irrigação, e à presença de compostos tóxicos como fenóis (KULANDAIVELU; BHAT, 2012).

Diante da demanda energética para a secagem de grãos de café, a digestão anaeróbia, visando à produção de metano a partir da matéria orgânica presente na ARC é uma alternativa interessante para a produção de energia. A digestão anaeróbia das ARC, além de melhorar a qualidade do efluente, possibilita a sua reutilização para irrigação na agricultura e em novas etapas de despulpamento e a geração de lodos com potencial uso como adubo.

Várias pesquisas testaram tecnologias anaeróbias para o tratamento de ARC, variando-se o tipo de reator, condições ambientais, origem de inóculo, estratégias operacionais, entre outros (FIA et al., 2012; GUARDIA-PUEBLA et al., 2014; JUNG et al., 2012).

Entre as variáveis operacionais mais importantes na operação de reatores anaeróbios estão o tempo de detenção hidráulica (TDH) e a carga orgânica volumétrica (COV). Existe a necessidade de estudos que permitam operar reatores

anaeróbios com menores TDH e COV variáveis. O setor da cafeicultura produz grandes volumes de ARC com DQO irregulares, que ocorrem em virtude da tecnologia de despulpamento, que pode ser com recirculação ou não da água, com sistema mecanizado ou manual, e diferenças nas técnicas de processamento pós-coleta.

Além das variáveis operacionais, uma característica das ARC que deve ser considerada é o desequilíbrio entre a quantidade de matéria orgânica e de nutrientes (FIA et al., 2007). Esta insuficiência nutricional pode afetar o crescimento microbiano, a capacidade de remoção de matéria orgânica, a geração de biogás, e inclusive tolerância a compostos tóxicos como fenóis, por isso, a correção nutricional das ARC, principalmente com relação ao conteúdo de fósforo, é um importante objeto de estudo (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; LEI et al., 2011).

Um sistema de tratamento anaeróbio interessante para ARC, onde é possível diminuir significativamente o TDH e aplicar variações de carga, são os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em série. Esta configuração permite a seleção e o enriquecimento de grupos microbianos específicos em reatores separados, incrementando a estabilidade do processo pelo melhoramento no controle da fase acidogênica, prevenindo as sobrecargas, e inibição por compostos tóxicos (CARAMILLO e RINCON, 2012; PUEBLA et al., 2014).

O reator UASB é comumente integrado com processos de pós – tratamento, como o reator operado em batelada sequencial (RBS) com etapa aeróbia, que aumenta principalmente a remoção da matéria orgânica, de fósforo e de nitrogênio remanescente do tratamento anaeróbio.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Avaliar o desempenho de dois reatores UASB em série seguidos de um reator RBS com etapa aeróbia, para a produção de metano e o tratamento de águas residuárias do processamento de café (ARC).

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

Avaliar o efeito do aumento da carga orgânica volumétrica (COV) no desempenho dos reatores UASB em dois estágios seguidos de um reator RBS com etapa aeróbia, para a produção de metano e tratamento das ARC.

Avaliar o efeito da suplementação com fósforo na ARC afluente, no desempenho dos reatores UASB em dois estágios seguidos de um reator RBS com etapa aeróbia, em relação à produção de metano e tratamento das ARC.

Avaliar o efeito da diminuição do tempo de detenção hidráulica (TDH) para 90 h no reator UASB em dois estágios e 162 h no reator RBS, para a produção de metano e tratamento das ARC.

Comparar o efeito de mudanças no ciclo operacional do reator RBS, em relação à remoção de micro e macronutrientes e fenóis das ARC.

Avaliar a recuperação dos reatores UASB em dois estágios seguidos de um reator RBS com etapa aeróbia acidificada, para a produção de metano e diminuição de ácidos voláteis totais (AVT) acumulados.

## II. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Café no mundo

O café é um dos produtos mais cultivado mundialmente e uma das bebidas mais consumidas. Atualmente são produzidas mais de 9 milhões de toneladas anuais de café no mundo, sendo o Brasil, o maior produtor e exportador mundial com 35% da produção e 27% da exportação (ICO, 2013).

Segundo CONAB (2014), em 2014 o Brasil produziu 4.6161,6 milhões de sacas de 60 kg de café Arábica e Conilon, com uma produtividade de 24,38 sacas há<sup>-1</sup> e uma área cultivada de 2.221.816,2 ha.

No comércio internacional, o café é um dos produtos mais valiosos, superando o petróleo como fonte de divisa para os países em desenvolvimento. Assim, seu cultivo, processamento, comércio, transporte e marketing criam empregos para milhões de pessoas (ICO, 2013).

O café pode ser processado via seca ou úmida, mas a via úmida valoriza mais o café, pois melhora sua qualidade e conserva as condições do produto. Este método de processamento, no entanto, requer um elevado grau de conhecimento do processo e pode poluir as águas superficiais, em virtude dos efluentes gerados (MBURU; THUO; MARDER, 1999; SELVAMURUGAN et al., 2010).

### 2.2. Aspectos gerais

O café é uma importante cultura pertencente à família *Rubiaceae*. Os membros *Rubiaceae* são em grande parte tropicais ou subtropicais, englobando cerca de 400 gêneros e de 4800 a 5000 espécies (MURTHY; NAIDU, 2012). Somente duas espécies são comercialmente produzidas, o *Coffea arabica* (Arábica), considerado um café mais fino e com melhor aroma e sabor, provendo 60% da produção mundial; e o *Coffea canephora* (Conilon), com sabor mais neutro, embora mais resistente a pragas, com 40% da produção mundial. No Brasil, 71,1% da



produção foi derivada de cultivares Arábica e o restante, 19,95% do Conilon (CONAB, 2014).

O fruto de café é formado da camada mais externa até o grão por: casca ou polpa (epicarpo), mucilagem (mesocarpo), pergaminho (endocarpo), película prateada (espermoderma) e grão de café (endosperma). Para a obtenção do grão é necessário a remoção da polpa e da mucilagem mediante processamentos pós-coleta úmidos ou secos. A via seca é comumente utilizada principalmente para o despulpamento do café Conilon, pois é uma tecnologia mais simples que a via úmida, a qual é preferida para café tipo Arábica (MUSSATTO et al., 2011).

A produção mundial do café gera grandes quantidades de resíduos, já que o grão maduro representa somente 20% do volume total da fruta. Portanto no processamento do café, 80% do volume processado correspondem a resíduos, que constituem um risco para a saúde e o ambiente se depositados inadequadamente (OROZCO et al., 2005). Estima-se que mundialmente são geradas aproximadamente 225 milhões de toneladas de águas residuárias (25 toneladas de águas residuárias por tonelada de grãos de café) e 9,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos (DIAS et al., 2014).

### **2.3. Processamento do café via úmida**

O beneficiamento do café utilizando a via úmida melhora a aparência visual, assim como, a qualidade dos grãos, em virtude da remoção de terpenos e polifenóis, as quais são responsáveis pelo seu amadurecimento e também diminui os custos e espaço ocupado no terreno relacionado com a secagem, porém, apresenta como desvantagem, a necessidade de grandes quantidades de água no processo (FERREIRA; MONTENEGRO, 2010).

A via úmida inclui o despulpamento, fermentação, lavagem e secagem dos grãos. No despulpamento do fruto do café maduro, também intitulado de “cereja”, a polpa é removida rapidamente após a colheita. Posteriormente, a mucilagem (mesocarpo) é retirada através da fermentação de grãos em tanques ou por processos mecânicos. Posteriormente, inicia-se a fermentação, que varia de 12 a 36 horas dependendo da temperatura para permitir a geração de compostos voláteis

mediante a combinação da atividade microbiológica e enzimática endógena, própria da mucilagem, resultando numa qualidade de aroma melhor. Após o processo de fermentação, inicia-se a lavagem do grão, que tem como objetivo eliminar completamente a mucilagem do grão. Finalmente, os grãos de café são secos ao sol de 8 a 10 dias, dependendo das condições climáticas ou em secadores mecânicos (MUNGA, 2014; MUSSATTO et al., 2011).

Como dito anteriormente, a utilização da via-úmida no processamento do café influi diretamente na melhoria da qualidade e sabor do produto final; incluindo as características de corpo, acidez e doçura do café (MURTHY; MADHAVA, 2012; VIEIRA; CARVALHO, 2000), porém, nas etapas de despulpamento, fermentação e lavagem são gerados grandes volumes de ARC, que se convertem em um subproduto importante com poucas aplicações e com um grande potencial poluente, necessitando de tratamento e recuperação.

Atualmente cresce o uso dos processamentos úmidos para a produção do café no mundo, por exemplo, na Índia, aproximadamente 70 a 80% do café Arábico e de 10 a 15% do café Conilon (Robusta) é processado por via úmida. São necessários aproximadamente 4 litros de água para cada litro de café lavado e despulpado, gerando-se  $2,078 \times 10^6 \text{ m}^3$  por ano de águas residuárias, sendo que  $1,428 \times 10^6 \text{ m}^3$  é a contribuição de processamento úmido do café arábica e  $0,65 \times 10^6 \text{ m}^3$  por processamento de café Conilon, apresentando assim um alto potencial poluidor (KULANDAIVELU; BHAT, 2012; PEREIRA et al., 2002).

A quantidade de águas residuárias geradas no beneficiamento do café por via úmida é variável. Nas técnicas tradicionais, utiliza-se até  $20 \text{ m}^3$  por tonelada de café cereja para a lavagem total dos grãos sem reciclagem (MBURU et al., 1999), mas atualmente existem equipamentos para remoção mecânica da mucilagem que utilizam somente  $1 \text{ m}^3$  de água por tonelada de grãos café cereja processada (sem acabamento, fermentação e lavagem) na semi-lavagem do café.

#### **2.4. Águas residuárias do processamento de café (ARC)**

As águas residuárias geradas no processamento do café por via úmida possuem pH ácido, cor e odor inaceitável, elevada DBO, DQO, além de altas

concentrações de material orgânico suspenso e dissolvido e presença de material inorgânico e compostos tóxicos (KULANDAIVELU; BHAT, 2012).

Grande parte da matéria orgânica encontrada nas ARC é gerada durante o despolpamento dos grãos de café, quando o mesocarpo é removido e a mucilagem que o rodeia é parcialmente desintegrada. A água de despolpa também contém açúcares, como a frutose, glicose e galactose que são rapidamente fermentados, componentes da polpa e mucilagem que contém principalmente celulose, hemicelulose, pectinas e polissacarídeos; além de polifenóis (ácido clorogênico e caféico), tanino, cafeína, e pequenas quantidades de corantes naturais (antocianinas) e lipídeos (DIAS et al., 2014; ZAMBRANO et al., 1999).

Nos efluentes do processamento do café por via úmida foi observado por KULANDAIVELU; BHAT (2012) e CAMPOS; PRADO; PEREIRA, (2010) a DQO de 9.010 e 20.000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, e compostos fenólicos com concentrações de até 954,2 mg L<sup>-1</sup>, considerados tóxicos, porque atuam inibindo as atividades dos micro-organismos, vegetais e animais

AS ARC geralmente são descarregadas em corpos d'água ocasionando morte dos organismos aquáticos, contaminação das águas com compostos tóxicos, como o fenol, consumo do oxigênio dissolvido e processos de eutrofização, em virtude das altas concentrações de nitrogênio (BRUNO, 2011a). Em outros casos, as ARC são usadas como fonte de irrigação em virtude da escassez de água. Para a utilização na irrigação, normalmente as ARC são armazenadas em lagoas sem impermeabilização e instalações agrícolas rudimentares, contribuindo para a acidificação e a deterioração do solo (KULANDAIVELU; BHAT, 2012).

Na atualidade não existe uma legislação que controle o lançamento ou reuso das ARC. A resolução número 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA 17/03/2005) classifica os corpos da água e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, tornando-se uma ferramenta utilizada para determinar os valores dos parâmetros físico-químicos dos efluentes para o seu lançamento.

Um destino final mais interessante para as ARC é o reuso como substrato em diferentes processos que permitem a produção de compostos de interesse econômico, como biogás, água para fertirrigação ou adubo orgânico (BONILLA,

2014). Uma tecnologia interessante que permite o melhoramento da qualidade dos efluentes e a produção de energia é a digestão anaeróbia.

## 2.5. Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia consiste em processos microbianos que permitem a conversão de materiais orgânicos procedentes de resíduos agrícolas, indústrias de alimentos, indústrias químicas, resíduos municipais e vegetais à metano, dióxido de carbono e novas células (CARRILLO, 2004). Utiliza-se um consórcio de micro-organismos responsáveis por três etapas, descritas a seguir (GERARDI, 2003; LEI et al., 2011):

A primeira etapa consiste na **hidrólise** de materiais orgânicos particulados como a celulose e coloidais como proteínas à compostos solúveis como açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, ácidos voláteis e álcoois (etanol, propionato). Alguns micro-organismos responsáveis por estas reações são os *Clostridium*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora*, e *Streptomyces*.

A segunda etapa é a **Acetogênese**, que proporciona a conversão dos produtos da hidrólise principalmente para acetato e hidrogênio. Alguns exemplos de micro-organismos envolvidos nesta etapa são o *Acetobacterium*; *Sporomusa*; *Saccharomyces*; *Butyribacterium* e *Clostridium*; *Lactobacillus* e *Streptococcus* e o *Clostridium*.

E a etapa final é a **metanogênese**, onde os produtos da acetogênese são utilizados como substrato para a produção de metano, dióxido de carbono e hidrogênio, com alto potencial energético. As arqueias metanogênicas como *Metanobacterium*, *Metanobrevibacter*, *Metanosarcina*, *Metanococcus*, *Metanomicrobium* e *Methanospirillum* são responsáveis pela produção de metano.

Algumas variáveis operacionais são importantes para o sucesso na digestão anaeróbia, como:

**Temperatura.** A digestão anaeróbia acontece na faixa de temperatura mesofílica (35 a 42 °C) e termofílica (45 a 60 °C). Flutuações importantes na temperatura durante o processo anaeróbio afetam negativamente a produção de

biogás. O processo termofílico é mais sensível a flutuações de temperatura, e requer maior tempo de adaptação a novas temperaturas. Enquanto as arqueias mesofílicas toleram flutuações de temperatura de +/- 3 °C sem uma redução significativa na produção de metano (WEILAND, 2010).

**pH.** A formação de metano ocorre no intervalo de pH de 6,5 e 8,5, com um intervalo ótimo de 7,0 a 8,0. O processo anaeróbico é severamente inibido pela redução do pH para valores inferiores a 6,0, ou aumentos superiores a 8,5. A acumulação de AVT (Ácidos Voláteis Totais) pode causar a redução do valor do pH, embora dependa da capacidade de tamponamento do substrato (WEILAND, 2010).

**Alcalinidade.** A alcalinidade serve para o tamponamento, afim de evitar mudanças rápidas no pH. Um importante decréscimo na alcalinidade causa acumulação de ácidos orgânicos e limitações na sua conversão a metano (GERARDI, 2005).

**Tempo de detenção hidráulica (TDH).** O TDH é o tempo que a água residuária permanece no reator. O TDH deve ser suficiente para assegurar à máxima capacidade de remoção e a conversão de compostos voláteis em produtos gasosos, sem afetar a capacidade tampão e gerar choques de carga de substâncias tóxicas (GERARDI, 2005).

**Nutrientes.** São necessários para o crescimento e sobrevivência de grupos específicos de micro-organismos. Os macronutrientes são o carbono, fósforo, nitrogênio e enxofre. As necessidades de nutrientes são muito baixas em virtude da pouca biomassa desenvolvida. Na literatura são descritas quantidades de nutrientes variáveis e a relação C:N:P=600:15:5 é referenciada como suficiente. Elementos traço como ferro, níquel, cobalto, cobre, molibdênio, manganês e zinco são importantes para o crescimento celular, e alguns casos sua adição se faz necessária (WEILAND, 2010).

A digestão anaeróbia possibilita benefícios econômicos, porque permite a geração de produtos como metano, lodo potencial uso como fertilizante orgânico (BEYENE et al., 2014).

O conhecimento do resíduo é importante para permitir a seleção do melhor sistema de tratamento, das unidades operacionais, das necessidades nutricionais, da possibilidade de reuso da água, e inclusive prever inibição por compostos tóxicos.

Entre as tecnologias anaeróbias, os reatores de alta taxa destacam-se por permitir altas COVs e baixos TDHs. Um exemplo de reator de alta taxa é o reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), utilizado no tratamento de uma grande variedade de águas residuárias (GUARDIA-PUEBLA, et al., 2014).

## 2.6. Microbiologia da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia depende dos processos biológicos mediados por três reações, como a hidrólise, acetogênese e metanogênese, onde acontecem diferentes reações sintróficas que asseguram o balanço e o sucesso do processo. A dinâmica dos microrganismos envolvidos nas diferentes rotas é usualmente desconhecida, como consequência da alta complexidade da ecologia microbiana.

Assim, para maximizar a produção de metano é necessário entender as interações microbianas e cada rota bioquímica, para possibilitar condições ambientais controladas, que permitam um maior crescimento e atividade da biomassa presente (SUPAPHOL et al., 2011).

Poucos estudos monitoraram a dinâmica biológica em cada estágio da digestão anaeróbia, principalmente pela necessidade de utilização de técnicas moleculares. Alguns desses métodos são o sequenciamento de genes, eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE), reação em cadeia da polimerase em tempo real (qPCR), entre outros (SUPAPHOL et al., 2011).

Na etapa hidrolítica os microrganismos Actinobacteria (como *Brevibacterium*, *Streptomyces*, *Nocardioides*) e Firmicutes (como *Clostridium*) são comumente encontrados por sua habilidade em metabolizar uma ampla variedade de substratos como proteínas, lipídios, lignina, celulosa, açúcares, e aminoácidos, mediante a produção de celulases, lipases, proteases e outras enzimas extracelulares (LEVEN et al., 2007).

Durante a acidogênese, alguns microrganismos produtores de ácidos, como os *Lactobacillus* convertem lactose em lactato, e o *Peptoniphilus* que transforma a peptona em butirato, principalmente em resíduos derivados de frutas e vegetais com características ácidas e alto conteúdo de açúcares (WANG et al., 2005; ZHANG et al., 2008). Similarmente, a *Petrimonas* e *Paludibacter* fermentam os açúcares em

acetato e propionato. Nesta fase, as diferentes proporções entre a comunidade fermentativa e metanogênica, faz com que haja acumulação de ácidos. (GUO et al., 2014).

Na fase metanogênica, predominam-se as *Methanobacteriaceae* em reatores com alta concentração de ácidos, e a *Methanobrevibacter* presente durante as condições com menores concentrações de ácidos, principalmente em reatores anaeróbios multi-estágios. A *Methanosaeta* pode estar presente em todos os reatores anaeróbios, preferindo condições mesofílicas, de maior alcalinidade e altas relações C:N.

A *Methanosarcina* cresce formando agregados e formando grânulos irregulares que podem resultar em maior tolerância a compostos iônicos tóxicos, produzindo metano a partir de acetato, metanol, monoacetilamina, dimetilamina, trimetilamina,  $H_2/CO_2$  pelas rotas acetoclásticas e hidrogenotróficas.

A versatilidade metabólica da *Methanosarcina* e suas características morfológicas especiais permitem com outros metanogênicos, a partida dos reatores anaeróbios termófilicos e mesófilicos. Cada tipo de substrato permite o desenvolvimento de comunidades microbianas diferentes, indicando a importância da continuidade do estudo da microbiologia anaeróbia.

## **2.7. Reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB)**

Os reatores UASB apresentam vantagens como a possibilidade de aplicação de altas cargas orgânicas volumétricas, menor volume de trabalho, não necessita de sistema de agitação ou tanque de sedimentação, a operação é contínua, e nestes sistemas são relatadas altas eficiências de remoção de material orgânico (LETTINGA, 1980).

O sucesso dos reatores UASB se deve ao dispositivo de separação de fases, sólido, líquido e gasoso, localizado na parte superior do reator. No funcionamento do reator UASB, as águas residuárias entram pela parte inferior, escoando ascendentemente por uma camada densa de lodo anaeróbio. A DQO solúvel é convertida em biogás, rico em metano, e o efluente sai pela parte superior do reator, onde o lodo é retido e sedimentado (LETTINGA, 1980).

Em alguns casos a adição de unidades adicionais é recomendada, sendo denominados sistemas em dois estágios ou multi-estágios. Estas configurações permitem a seleção e o enriquecimento de grupos microbianos específicos em reatores separados (CARAMILLO e RINCON, 2012; PUEBLA et al., 2014). A otimização das reações da degradação do material orgânico em metano, em geral permite a aplicação de velocidades de reações maiores e altos rendimentos de biogás. Para ARC especificamente, reatores UASB em dois estágios podem ser considerados interessantes, pois reduzem os riscos de toxicidade por compostos como potássio, fenol e lignina, que foram citados como limitantes na atividade metanogênica para este tipo de substrato (BORGUES; PEREIRA; MATOS, 2009).

Nos reatores UASB operando com ARC foram observadas eficiências de remoção de até 97% da DQO, e com diminuições importantes nas concentrações de macronutrientes como nitrogênio e fósforo, ou tóxicos como os fenóis (até 82% de N-total, 97% do P-total, 92% dos fenóis totais) (BRUNO, 2011a; FIA et al., 2010; GONÇALVES et al., 2000). Porém os estudos são escassos, e necessita-se melhorar as tecnologias de tratamento das ARC para atingir as exigências padrões de lançamento em corpos de água ou de reutilização agrícola, estabelecidos na legislação ambiental brasileira. Uma tecnologia que pode permitir o polimento final destes efluentes são os lodos ativados, especificamente os reatores em batelada sequências (RBS).

## **2.8. Reatores em batelada sequências (RBS)**

As águas residuárias industriais contêm elevadas concentrações de DQO que são tratadas e estabilizadas preferencialmente em sistemas anaeróbios, pela redução de custos com a aeração e agitação, e pelo potencial para a geração de energia quando comparados com os sistemas aeróbios. Porém, para o atendimento da legislação ambiental que permite o lançamento, os efluentes dos reatores anaeróbios necessitam de um pós-tratamento para a remoção de substâncias como amônio (N-am.) ou sulfeto de hidrogênio (HS<sup>-</sup>), e por isso a combinação de sistemas



anaeróbios - aeróbios é comum e aumenta consideravelmente a qualidade do efluente (CHAN et al., 2009).

Um sistema aeróbio utilizado no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios são os lodos ativados, que consistem de um reator com lodo floculado, com uma população mista de micro-organismos que estão em contato constante com a água residuária e oxigênio. Os sistemas de lodos ativados geralmente estão ligados a um tanque de sedimentação para a recirculação da biomassa. Para diminuir os custos dos sistemas de lodo ativado podem-se utilizar os reatores em batelada sequencial (RBS), onde todos os processos ocorrem num mesmo tanque por meio de sequências de tempo para cada processo.

Assim, de acordo com THANS (2008), pode se dividir o tempo do ciclo de funcionamento do RBS, nas seguintes sequências:

- a. **Enchimento:** O RBS recebe o efluente após o tratamento primário ou secundário das águas residuárias. Este enchimento pode ser em batelada, mas quando o RBS é utilizado conjuntamente com reatores anaeróbios contínuos, o enchimento ou alimentação também pode ser contínua.
- b. **Reação biológica:** Nesta fase, os aeradores permitem o fornecimento do oxigênio necessário para as reações de consumo de matéria orgânica e transformação do nitrogênio amoniacal. Quando o objetivo é a nitrificação seguida pela desnitrificação, a aeração deve ser interrompida para permitir o estabelecimento de condições anóxicas.
- c. **Sedimentação:** Os aeradores são desligados permitindo a sedimentação dos sólidos em suspensão.
- d. **Descarte:** Retirada do efluente tratado, para o início do próximo ciclo.

Durante a operação do reator RBS é possível que aconteçam etapas do metabolismo do nitrogênio e fósforo, que permitem o polimento final dos efluentes:

**Nitrificação:** É uma reação autotrófica de oxidação da amônia ( $\text{NH}_4$ ) em nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e este em nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), que permite a obtenção de energia, ocorrendo geralmente em ambientes aeróbios. Este processo produz pouca energia, pelo qual o crescimento de bactérias nitrificantes é menor, exigindo maior permanência do lodo no sistema. Alguns exemplos de micro-organismos nitrificantes são as

*Nitrosomonas europaea* que oxida amônia até nitrito, e a *Nitrobacter agilis* que leva o nitrito até nitrato (PAINTER, 1970; VON SPERLING, 2002).

**Desnitrificação:** Neste processo as bactérias heterótrofas utilizam o nitrato produzido durante a nitrificação, que posteriormente é transformado em nitrogênio gasoso e retirado da fase líquida. Este micro-organismo utiliza nitrato facultativamente como aceptores finais de elétrons, no lugar do oxigênio, requerendo uma fonte de carbono orgânico (doador de elétrons), que pode ser adicionado ou disponível no próprio esgoto. A desnitrificação ocorre necessariamente a partir de nitratos, não de amônia, pelo qual a nitrificação deve preceder a desnitrificação.

Geralmente os microrganismos desnitrificantes ocorrem somente sob condições anaeróbicas, já que a presença de oxigênio previne a formação de enzimas redutoras de nitrato. O crescimento aeróbico permite a maior produção de energia, e as células com enzimas redutoras de nitrato ativas podem rapidamente utilizar oxigênio utilizando nitrato como acceptor final de elétrons (PAINTER, 1970; VON SPERLING, 2002).

**Remoção biológica de fósforo:** A remoção biológica de fósforo ocorre mediante a seleção de microrganismos com alta capacidade de acumulação intracelular de poli-fosfatos no período aeróbio. Assim, as rotas bioquímicas levam à transformação do carbono e fósforo e lodo.

Em condições anaeróbicas (na ausência de oxigênio e nitrato) e presença de substrato biodegradável, os organismos acumuladores de fosfato (OAP) armazenam o fósforo na forma de polifosfatos, o qual é degradado para a produção de energia na forma de ATP (Adenosina trifosfato) liberando ortofostatos. A consequência é o aumento do fósforo solúvel no meio líquido, e a diminuição da DQO e DBO no tanque anaeróbio. Assim, microrganismos absorvem e armazenam o substrato na forma de poli-hidroxi-butirato (PHB) nas células até o aparecimento de condições aeróbicas.

Em condições aeróbicas, os fostatos do meio líquido são oxidados a PHB para o crescimento celular, e paralelamente reconstroem o ATP. O fato importante que possibilita o sucesso destes processos biológicos nos lodos ativados, é que a acumulação de fosfato é maior do que a liberação.

Alguns OAP são *Acinetobacter sp.*, *Microlunatus sp.*, *Tetrasphaera sp.*, entre outros (BLACKAL et al., 2002; VON SPERLING, 2002).

### **2.9. Águas residuárias do processamento de café: Tratamento anaeróbio e pós-tratamento aeróbio de efluentes**

Poucas pesquisas têm como objeto o estudo do tratamento das ARC, por ser uma problemática que atende principalmente países em desenvolvimento. Assim, o Brasil, Vietnã, México e Colômbia, são algumas das localidades onde a caracterização deste resíduo já foi realizada (Tabela 1), e foram observadas algumas diferenças nos resultados dos parâmetros físico-químicos.

**TABELA 1.** Características físico-químicas das águas residuárias do processamento do café por via úmida (ARC).

Referência	Tipo de ARC	pH	DBO	DQO	DQO diss.	mg L <sup>-1</sup>					
						SST	SSV	FT	NT	PT	K
Beyene et al., (2014)	Coletada	3,6	5861	8079	-	2019	1089	-	350	15	-
Guardia-Puebla et al., (2014)	Coletada	3,8	-	2545	2302	316	271	80	196	5	234
Bruno e Oliveira (2013)	Coletada	4,1	-	13891	12199	2544	1471	48	332	15	-
Rossmann et al., (2013)	Coletada	4,7	8005	17244	-	1729	-	-	232	23	-
Sanabria, Molina e Moreno (2012)	Coletada	4,2	2990	6580	-	435	-	ND	-	-	-
Kulandaivelu e Bhat (2012)	Coletada	4,19	15850	24300	-	3086	-	-	-	-	-
Oliveira e Bruno (2013)	Simulada (Café coco)	6,3		16003	14174	1216	-	105	-	-	-
Selvamurugan, Doraisamy e Maheswari (2010)	Coletada	3,9 a 4,1	3800 a 4780	6420 a 8480	-	2390 a 2820	-	-	126 a 173	4 a 7	20 a 46
Bruno e Oliveira (2008)	Coletada	-	-	23040	20090	3590	1488	80	-	-	-

RAH: Reatores Anaeróbios Horizontais, RALF: Reator Anaeróbio de Leito Fixo, DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO: Demanda Química de Oxigênio; FT: Fenóis Totais, K: Potássio; NT: Nitrogênio Total; SST: Sólidos Suspensos Totais; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis; PT: Fósforo Total; ND: Não Detectado.

Outras pesquisas como a de Oliveira e Bruno (2013), abordaram a simulação do processamento do café por via úmida, com a finalidade de dar partida (iniciar) os sistemas biológicos de tratamento em épocas diferentes a safra.

Vários sistemas anaeróbios de tratamento de ARC foram testados, avaliando-se a recuperação dos efluentes e a produção de energia (Tabela 2).

**TABELA 2.** Sistemas anaeróbios operando com águas residuárias do despulpamento do café por via úmida (ARC).

Referência	Tipo de reator	COV (g DQO (L d) <sup>-1</sup> )	TDH (h)	Temp. (°C)	Produção volumétrica (L CH <sub>4</sub> (L d) <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (%)	Eficiência de Remoção (%)	
							DQO	FT
Guardia-Puebla et al., (2014)	UASB	3,6	21,5	35,0	0,10	58,3	77,2	-
	UASB dois estágios Híbrido	2,6	16,0	37,0	0,03	58,0	84,2	-
Bruno e Oliveira (2013)	UASB, dois estágios	2,3 a 4,5	223,2	21,0	0,27 a 0,32	75,0 a 80,0	91,0 a 95,0	47,0 a 66,0
Campos, Prado e Pereira, (2013)	UASB	0,1 a 20,3	8,0 a 69,7	20,3 a 26,6	0,06 a 1,56	48,6 a 68,1	70,5 a 82,1	0,0 a 27,7
Oliveira e Bruno (2013)	RAH	8,9 a 25	90,0	21,0	1,40 a 1,70	70,0 a 76,0	43,0 a 97,0	52,0
Fia et al., (2012)	RALF	0,8 a 4,4	31,2	6,0 a	-	-	64,0 a 80,0	-
	Ascendente			32,9				
Jung et al., (2012)	UASB	3,5	48,0	35,0	0,80	73,0	98,0	-
Selvamurugan, Doraisamy e Maheswari (2010) e Selvamurugan et al., (2010)	UASB híbrido	7,0 a 28,5	6,0 a 24,0	-	0,13 a 0,26	50,0 a 62,0	54,0 a 70,0	-
Bruno e Oliveira (2008)	UASB dois estágios	3,0 a 5,8	148,0 a 223,2	21,0	0,29 a 0,48	52,0 a 89,0	66,0 a 98,0	72,0 a 90,0

COV: Carga Orgânica Volumétrica, TDH: Tempo de Detenção Hidráulico; Temp: Temperatura, DQO: Demanda Química de Oxigênio; FT: Fenóis Totais; RAH: Reatores Anaeróbios Horizontais, RALF: Reator Anaeróbio de Leito Fixo.

A procura por uma tecnologia eficiente para cada contexto de produção das ARC tem contribuído para mudanças nos parâmetros operacionais dos reatores anaeróbios, como resposta principalmente a mudanças no tipo de processamento pós-colheita, recirculação de ou não da água, condições ambientais e necessidades energéticas. Citamos alguns exemplos como:

- Guardia-Puebla et al. (2014): Partiram reatores UASB em um e dois estágios, sendo o segundo estágio híbrido, sob condições mesofílicas controladas. Assim, o reator UASB em dois estágios manteve as condições acidogênicas no primeiro reator e metanogênicas no segundo. Quando comparadas ambas as configurações (Tabela 2), o desempenho em dois estágios favoreceu a remoção de matéria orgânica.
- Bruno e Oliveira (2008) avaliaram o aumento na COV de 3,0 a 5,8 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> em reatores UASB dois estágios em escala de bancada (Tabela 2), com TDHs superiores a 2 dias. Os mesmos autores continuaram a operação do sistema UASB dois estágios, mas com adição de pós-tratamento com lodos ativados em batelada para o polimento final do efluente (Tabela 3), com aumentos da COV de 2,3 para 4,5 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> (Bruno e Oliveira, 2013).
  - Campos, Prado e Pereira (2013), analisaram o biogás produzido por um reator UASB em escala de laboratório operando com ARC simulada de café coco.
  - Oliveira e Bruno (2013) trabalharam com um sistema de reatores anaeróbios horizontais (RAH), contendo 3 unidades de tratamento instaladas em série com volume de 1,2 L cada. Os reatores foram preenchidos com manta de lodo (R1), suporte de bambu (R2) e fibra de coco (R3), aumentando as COV de 8,9 para 25,0 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> e com THD de 30 h em cada reator.
  - Fia et al. (2012), operou um reator anaeróbio de leito fixo (RALF) com ARC, utilizando diferentes tipos de suportes, como a escória de alto forno, espuma de poliuretano e pedra britada, avaliando o aumento na concentração do afluente (Tabela 2). A espuma de poliuretano foi a que apresentou os melhores resultados com remoções de DQO superiores a 80%.
  - Jung et al. (2012), operou um reator UASB em dois estágios, na faixa de temperatura termofílica para a produção de hidrogênio no primeiro estágio e mesofílica para a produção de metano no segundo estágio (Tabela 2), atingindo altas recuperações energéticas.
  - Selvamurugan, Doraisamy e Maheswari (2010) e Selvamurugan et al. (2010), combinaram o tratamento anaeróbio, utilizando um reator UASB híbrido (Tabela 2) e um sistema de pós-tratamento aeróbio (Tabela 3). Aplicaram diferentes TDH no

reator UASB híbrido, e o TDH de 18 h foi considerado ótimo para remoções superiores a 50% para a matéria orgânica.

Ainda são poucas as pesquisas que abordam as problemáticas da cafeicultura, mas é importante ressaltar que os autores anteriormente referenciados (Tabela 2) demonstraram que é possível aplicar a digestão anaeróbia como tecnologia de recuperação das ARC. Existe a necessidade de estudos dos sistemas de pós-tratamento para o polimento do efluente, que permitam seu lançamento em fontes hídricas, e a segurança no reuso dos efluentes da digestão anaeróbia com relação ao conteúdo de fenóis, macro e micronutrientes.

Para isto, alguns sistemas de pós-tratamento de ARC têm sido estudados (Tabela 3), aproveitando os microrganismos aeróbios, que atuarão sobre a matéria orgânica remanescentes dos efluentes dos reatores anaeróbios:

**TABELA 3.** Sistemas de pós-tratamento aeróbios com águas residuárias do processamento do café por via úmida (ARC).

Referência	Sistema de tratamento	COV (g (L d) <sup>-1</sup> )	TDH (h)	Temp. (°C)	Eficiência de Remoção (%)				
					DQO	FT	PT	NT	K
					<i>Pós-tratamentos</i>				
Bruno e Oliveira (2013)	UASB dois estágios + RBS	2,3 a 4,5	106,3	21,0	95,0	84,0	-	-	-
Fia, de Matos e Luiz (2013)	Filtros anaeróbios + wetlands	1,5	92,2	Amb.		77,0	62,0	34,0	-
Mahesh et al, (2014)	Eletrocoagulação + RBS	9,0	8	Amb.	85,0	-	-	-	-
Rossmann et al., (2012) e Rossmann et al., (2013)	Aeração + wetlands		288,0	Amb.	90,9	72,0	72,0	69,0	30,7
Selvamurugan, Doraisamy e Maheswari (2010)	UASB híbrido + Aeração contínua UASB híbrido + Aeração intermitente	2,2	192,0	Amb.	68,6 46,0 a 59,0	-	-	-	-

Amb.: Ambiente; COV: Carga Orgânica Volumétrica; TDH: Tempo de Detenção Hidráulico; DQO: Demanda Química de Oxigênio; FT: Fenóis Totais; K: Potássio; NT: Nitrogênio Total; PT: Fósforo Total.

- Bruno e Oliveira (2013) avaliaram a eficiência do pós-tratamento composto por um RBS para o efluente dos reatores UASB dois estágios (Tabela 3). O ciclo operacional do reator RBS foi de 24 h, com alimentação contínua de 3,5 L de afluente por dia, reação anaeróbia de 12 h, e reação anóxica + anaeróbia e sedimentação de 12 h. O TDH aplicado no RBS foi de 106,3 h.
- Fia; De Matos e Luiz (2013), operaram filtros anaeróbios com escoamento ascendente, seguidos por sistemas alagados construídos (Wetlands) para avaliar à capacidade de remoção de nutrientes e compostos fenólicos das ARC. Os filtros estavam preenchidos com brita numero “zero”, e a relação DBO:N:P foi de 100:5:1. Os melhores resultados foram obtidos para o tratamento com TDH de 33,5 h para o



filtro anaeróbio e de 58,7 h para o wetland com COV de  $1,49 \text{ g (L d)}^{-1}$ . Foram observadas eficiências de remoção superiores a 62% para o fósforo total (Tabela 3).

- Mahesh, Srikantha e Lobo (2014), utilizaram reatores RBS como pós-tratamento de efluentes provenientes da coagulação eletroquímica para ARC. A coagulação eletroquímica foi realizada em um intervalo de 5 a 40 volts durante 60 min, e os melhores resultados foram para uma voltagem de 35 volts durante 45 min. Posteriormente, o volume de inoculo foi avaliado, obtendo as maiores remoções de matéria orgânica com 2% de inoculo aeróbio e um ciclo operacional dividido em 3 h de enchimento, 3 h de reação, 1 h de sedimentação e 1 h de descarte, para ciclos de 8 h no total.

- Rossmann et al. (2012 e 2013), estudaram a remoção de nutrientes, compostos fenólicos e matéria orgânica, de efluentes de processamento de café tratados em wetlands com aeração artificial, cultivados com azevém (*Lolium multiflorum Lam.*). As ARC foram aplicadas com uma vazão média de  $0,020 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ . Os melhores resultados, apresentados na Tabela 3, foram obtidos com o sistema areado artificialmente e cultivadas com azevém, quando comparadas com ausência de vegetação e aeração.

- Selvamurugan, Doraisamy e Maheswari (2010) e Selvamurugan (2010), avaliaram a aplicação da aeração contínua e intermitente com intervalos de 3 ou 6 h, durante 8 dias, como pós-tratamento para efluentes de reatores UASB híbridos (Tabela 3). Os autores encontraram que a aeração melhorou a remoção de DQO, SST e DBO nas ARC, para valores superiores a 49%, e os melhores resultados foram observados para o tratamento com aeração contínua quando comparada com a aeração intermitente.

Depois da realização do estado da arte das pesquisas recentes sobre o tratamento secundário e terciário em reatores biológicos de ARC, verificamos a necessidade de outros estudos para o aperfeiçoamento dos reatores UASB, em série, seguidos do RBS.

### III. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Local do experimento

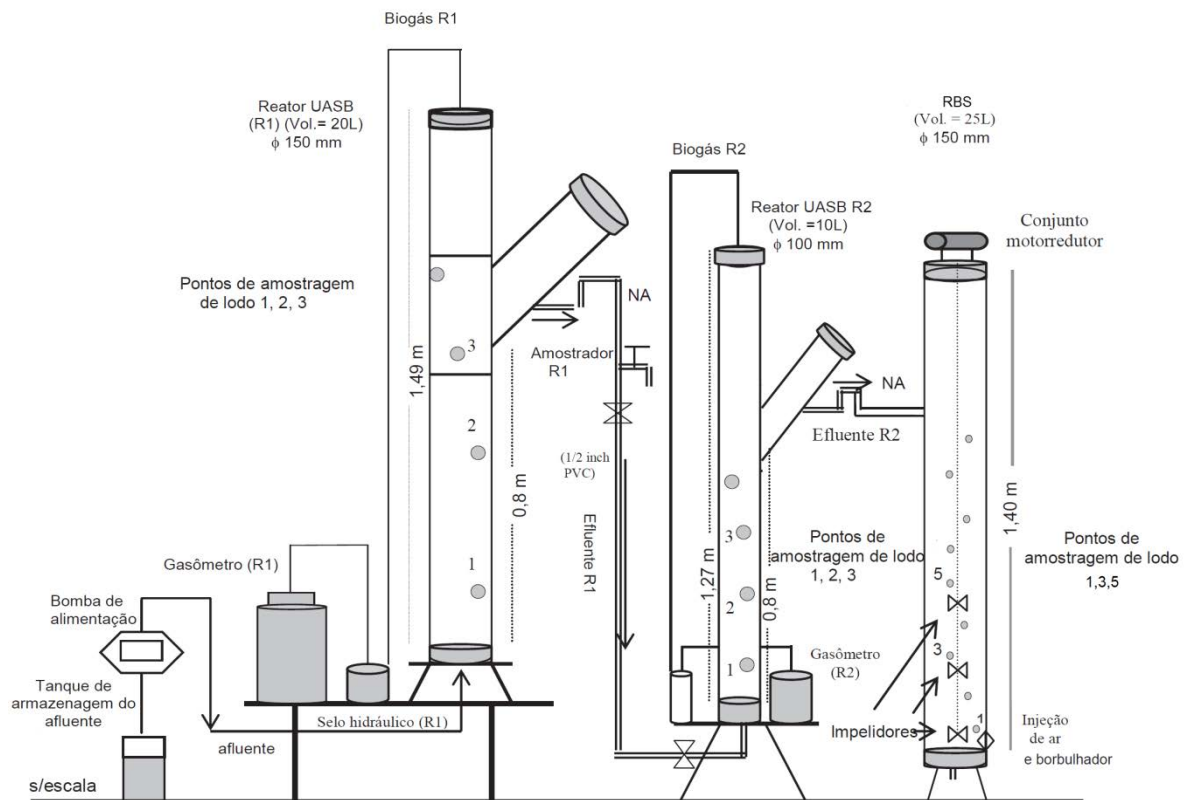
A pesquisa foi desenvolvida nas instalações experimentais do Laboratório de Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Câmpus de Jaboticabal, da Universidade Estadual Paulista – UNESP (Figura 1), cujas coordenadas geográficas são: latitude de 21°15'22" S; 48°18'58" W e altitude de 575 m. O clima da região, segundo classificação de KOPPEN (1948), é Awa (subtropical úmido, seco no inverno e com chuvas no verão) e temperatura média anual de 21 °C.



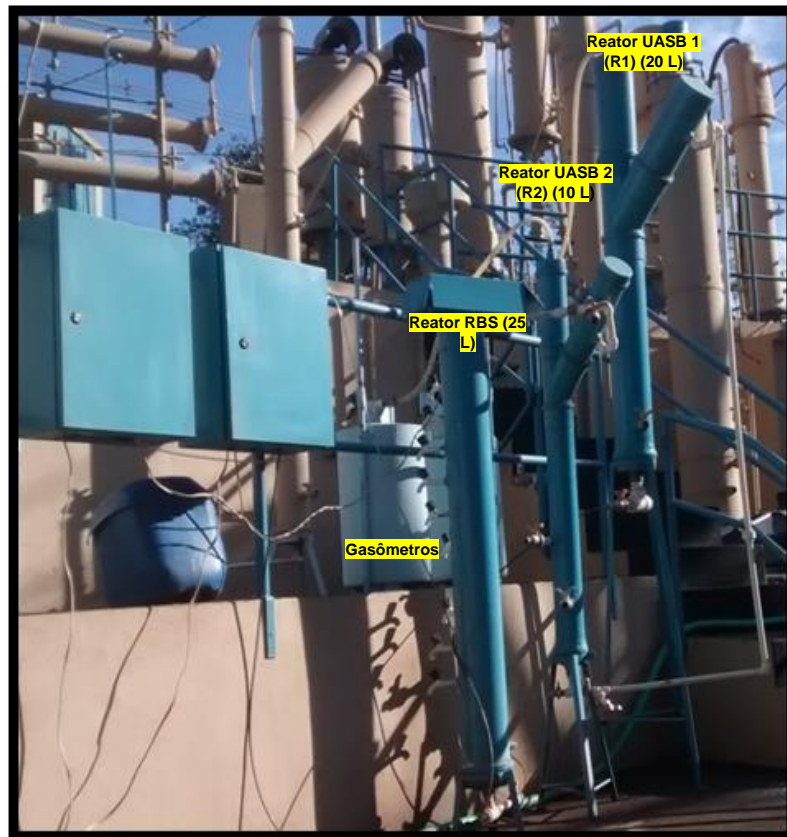
**FIGURA 1.** Local do experimento: Instalações experimentais, do Laboratório de Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Câmpus de Jaboticabal, da Universidade Estadual Paulista – UNESP.

### 3.2. Reatores UASB em dois estágios e reator RBS

Dois reatores UASB em escala de bancada foram instalados em série com volumes de 20 L para o primeiro reator (R1) e 10 L para o segundo reator (R2) (Figuras 1, 2 e 3). Estes reatores foram construídos com tubos de PVC com diâmetros de 150 mm para o R1 e 100 mm para o R2, com separador de fases em forma de Y com um ângulo de 45° (CAVALCANTI et al., 1999). Um tanque de armazenamento de afluente (20 L) permitiu à alimentação do R1 e subsequente do R2. O escoamento do afluente para o R2 e o RBS ocorreu por gravidade.



**FIGURA 2.** Vista lateral esquemática do sistema de tratamento das águas residuais do processamento do café (ARC), com reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios, seguidos do reator em batelada sequencial (RBS). Fonte: Bruno e Oliveira (2013).



**FIGURA 3.** Foto do sistema de tratamento das águas residuárias do processamento do café (ARC), com reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios, R1 e R2, seguidos do reator em batelada sequencial (RBS).

O reator em batelada sequencial (RBS) foi construído com tubos PVC com 150 mm de diâmetro e um volume total de 25 L, no qual foi instalado um sistema de agitação mecânica, composto por três impelidores, eixo e motorreductor, além de uma bomba de aquário marca ALEAS para a injeção de ar comprimido a uma vazão de  $6 \text{ L min}^{-1}$ , e difusor de borracha com bolhas finas, controlados ambos por temporizadores.

Todos os reatores possuíam pontos de amostragem de lodo distribuídos ao longo do eixo vertical (Figura 2). A distância desde a base do reator até o ponto de amostragem foi de 15 cm, 45 cm, e 65 cm para os pontos 1, 2 e 3 no R1.; enquanto para o R2 foi de 18 cm, 38 cm e 58 cm nos pontos 1, 2 e 3, respectivamente. Para o RBS, o ponto 1 estava a 10 cm da base do reator, e cada ponto se separava da torneira anterior por 10 cm.

### 3.3. Preparação das águas residuárias do processamento de café (ARC)

A água residuária de café (ARC) utilizada para o abastecimento contínuo dos reatores UASB e do RBS foi simulado mediante o despulpamento manual dos grãos de café, no qual esse substrato foi utilizado para dar partida nos reatores com a finalidade de condicionar os sistemas biológicos as ARC, previamente à utilização das ARC, provindas do começo da safra de coleta de grão de café nas fazendas cafeicultoras, evitando assim acidificação dos mesmos. Uma proporção de 2 L de água por cada 1 L de fruto de café foi mantido em repouso durante 24 h, em seguida a casca foi retirada manualmente e subsequentemente foi realizado o peneiramento dos grãos (2 mm de tamanho de malha) para separação dos grãos e casca do café da ARC. Os grãos de café após o despulpamento manual foram reaproveitados para a preparação de mais ARC, seguindo o mesmo procedimento, pois mesmo após o primeiro despulpamento havia muitos grãos de café intactos. A DQO das ARC foi ajustada mediante a diluição para as concentrações dos diferentes ensaios, conforme descrito no item 3.6.1 e o pH foi ajustado para o intervalo de 6,5 a 7,0 com cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

### 3.4. Inóculo

O inóculo utilizado para a partida dos reatores foi obtido a partir de reatores UASB e RBS que tratavam águas residuárias de suinocultura, com sólidos voláteis de 27 e 24 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os reatores UASB foram preenchidos com 30% de seus volumes com inóculo, enquanto o RBS foi inoculado com 17 L de lodo aeróbio, correspondentes ao 68% de seu volume.

### 3.5. Partida

Para a partida do sistema de tratamento houve aumento gradual da COV de valores de 0,5 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1 até atingir as condições do ensaio 1, de 3 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> após de 45 dias (Tabela 4).

**TABELA 4.** Condições operacionais impostas nos reatores UASB em dois estágios para o tratamento das águas residuárias do processamento do café (ARC), durante os ensaios 1, 2 e 3.

Ensaio	COV (g DQO <sub>total</sub> L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	SFS (g L <sup>-1</sup> )	Relação DQO : N : P	Duração (d)	TDH (h)		DQO (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )
					R1	R2	
1	3,0	-	100 : 2,6 : 0,6	62	60	30	7613
2	6,0	-	100 : 2,5 : 0,2	57	60	30	14939
3	2,8 + P	2	100 : 4,8 : 1,2	30	60	30	6974

COV: Carga Orgânica Volumétrica; SFS: Super Fosfato Simples; DQO: Demanda Química de Oxigênio; N: Nitrogênio; P: Fósforo; TDH: Tempo de Detenção Hidráulica; UASB: reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo.

### 3.6. Condições de operação

O experimento foi dividido em três ensaios, aplicando cargas orgânicas volumétricas (COVs) diferentes (Item 3.6.1) e crescentes em resposta as mudanças nas concentrações das ARC sem recirculação (Ensaio 1) e com recirculação (Ensaio 2) das águas utilizadas para a o despulpamento dos frutos de cafeeiro, onde a correção nutricional dos afluentes também foi objeto de estudo (Ensaio 3). Adicionalmente realizou-se um ensaio com COV maior coletando as ARC nas fazendas produtoras de café (Ensaio de choque de COV), para identificar a capacidade máxima dos reatores biológicos mediante choques de carga que refletem ARC obtidas de vários processos de recirculação da água.

Para todos os ensaios, o sistema de tratamento foi composto pelos reatores UASB e RBS. Todos os reatores foram operados a temperatura ambiente, e os valores de temperatura do ar foram obtidos na Estação de Agrometeorologia do Departamento de Ciências Exatas, localizada na FCAV/UNESP. O tempo de detenção hidráulica (TDH) aplicado nos reatores UASB em dois estágios foi de 60 h no R1 e 30 h no R2, durante todos os ensaios experimentais, obtendo-se variações na COV mediante a mudança na concentração do substrato. Assim, os ensaios serão apresentados a continuação.

### **3.6.1. Avaliação das variações na carga orgânica volumétrica (COV)**

Foi avaliado o efeito do aumento da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada em R1 (Tabela 4), testando-se três ensaios. Foram aplicadas COV de 3 e 2,8 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> nos ensaios 1 e 3, respectivamente e de 6 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no ensaio 2. Para atingir estas COVs a DQO das ARC foram ajustadas mediante diluição para valores próximos a 7500 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> nos ensaios 1 e 3 e de 15000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> no ensaio 2; mantendo-se fixo um TDH de 60 h para R1 e 30 h para R2 .

Os reatores foram operados entre agosto de 2013 e março de 2014 (primavera/verão) para os ensaios 1 e 2 (Tabela 4); e entre novembro de 2014 e janeiro de 2015 para o ensaio 3 (verão).

### **3.6.2. Avaliação da suplementação de fósforo**

No ensaio 3, o afluente foi suplementado com fósforo para atender a relação DQO:P de 500:1, utilizando-se 2 g L<sup>-1</sup> de superfosfato simples (SFS) (Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O + CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Tabela 4). O SFS foi triturado manualmente.

### **3.6.3. Avaliação de choque de carga orgânica volumétrica (COV)**

Após o ensaio 2, foi avaliado o choque de carga, com COV que atingiram 9,0 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> mediante alimentação dos reatores biológicos com ARC simulada e ARC coletada no sítio “três irmãos” da região de Pedregulho, SP., atingindo a maior concentração de substrato de 25000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. As ARC coletadas no sítio foram obtidas depois do despulpamento e desmucilagem mecânica de grãos de café recolhidos durante o dia. Para obter a COV desejada, a ARC foi diluída para valores próximos a 25000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, e posteriormente peneirada e neutralizada nas mesmas condições que a ARC simulada. Este ensaio foi realizado depois do ensaio 2.

### **3.6.4. Ciclos operacionais do Reator em Batelada Sequencial (RBS)**

Os ciclos operacionais do RBS foram de 24 horas (Tabela 5) e estão descritos a seguir:

**TABELA 5.** Ciclos operacionais do Reator em Batelada Sequencial (RBS) durante os ensaios 1, 2 e 3.

Características	Ensaio	
	1 e 2	3
Tempo do ciclo (h)	24	24
Volume de alimentação por dia (L)	8	8
Volume do lodo sedimentado no reator (L)	17	17
Tempo de reação anaeróbia (h)	9	5
Tempo de reação aeróbia (h)	9	6
Tempo de reação anóxica (h)	-	10
Tempo de sedimentação (h)	5,5	2,5
Descarte do efluente (h)	0,5	0,5

- Ensaio sem suplementação de fósforo (Ensaio 1 e 2): O ciclo foi dividido em 9 h de anaerobiose sem agitação, 9 h com aeração contínua, 5,5 h de sedimentação e 0,5 h para o descarte do efluente. A alimentação com o efluente R2 foi contínua, com vazão de 8 L d<sup>-1</sup>. O descarte foi em batelada, com volume de 8 L por ciclo. Durante este ciclo operacional a fase anóxica aconteceu durante a etapa de sedimentação, somente que não foi realizada a mistura do lodo com o afluente mediante agitação.
- Ensaio com suplementação com fósforo (Ensaio 3): O ciclo foi dividido em 5 h de anaerobiose com agitação, 6 h com aeração contínua, 10 h de reação anóxica com agitação, 2,5 h de sedimentação e 0,5 h para o descarte do efluente. A alimentação com o efluente R2 foi contínua, com vazão de 8 L d<sup>-1</sup>. O descarte do RBS foi em batelada, com volume de 8 L por ciclo. Durante este ciclo operacional, o tempo de reação anóxica combinada com agitação foi aumentado, com a finalidade de permitir uma maior fase de desnitrificação.

### 3.7. Amostragem e avaliações

Os exames físico-químicos realizados nas amostras e suas frequências estão descritas na Tabela 6. As amostras compostas de afluentes e efluentes dos reatores foram coletadas duas vezes por semana, no período das 8:00 às 14:00 h, com



intervalos de 30 minutos entre cada amostra simples. Para o análise de lodos, nos reatores UASB todos os pontos de coleta de lodos foram analisados (Figura 2), enquanto para o reator RBS somente os pontos 1, 3 e 5 com a finalidade de não afetar a quantidade de inoculo necessária no processo.

**TABELA 6.** Determinações físico-químicas e frequências de análise para os afluentes, efluentes e lodos dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS, e biogás dos reatores UASB.

Exames e determinações	Frequência	Referências
<b>Afluentes e efluentes dos reatores UASB e RBS</b>		
Temperatura	Diária	APHA, AWWA, WPCF (2005)
pH	Duas por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Alcalinidade parcial (AP) e intermediária (AI)	Duas por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005), JENKINS, MORGAN e SAWER, (1983)
Ácidos voláteis totais (AVT)	Duas por semana	DILALLO e ALBERTSON (1961)
Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV); sólidos totais (ST) e voláteis (SV)	Duas por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Demanda química de oxigênio (DQOtotal) e DQO da fração dissolvida (DQOdiss)	Duas por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005) (método colorimétrico e digestão com refluxo fechado) e OLIVEIRA (1997)
Nitrogênio total Kjehldal (NTK)	Uma por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005) (método semi-micro Kjeldahl).
Nitrogênio amoniacal (N-am.)	Uma vez por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005) (método semi-micro Kjeldahl).
Fenol total (FT)	Uma vez por semana	Folin - Ciocalteau (1977) apud SHAHIDI (1995)
Fósforo total (PT)	Uma por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005) (método colorimétrico empregando metavanadato e molibdato de amônio).
Potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), sódio (Na) e zinco (Zn)	Uma por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005) espectrofotômetro de absorção atômica.
<b>Afluente e efluente do RBS</b>		
Nitrito e Nitrato	Duas por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Oxigênio dissolvido (OD)	Duas por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005)
<b>Biogás</b>		
Produção	Diária	OLIVEIRA (1997) (gasômetros)
Composição	Quinzenal	APHA, AWWA, WPCF (2005)
<b>Lodo (UASB e RBS)</b>		
Sólidos totais (ST) e voláteis (SV).	Mensal	APHA, AWWA, WPCF (2005)

RBS: reator sequencial em batelada, UASB: reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo.

### 3.7.1. Biogás

A produção de biogás foi medida diariamente utilizando gasômetros tipo cúpula flutuante construídos com fibra de vidro. Diariamente foi medido com fita métrica o deslocamento vertical da cúpula dos gasômetros, e as leituras foram multiplicadas pela área da secção transversal interna dos gasômetros. Após cada leitura, os gasômetros eram zerados, descarregando-se o gás neles armazenados. A correção do volume de gás para as condições de 1 atm e 0 °C foi efetuada através da expressão que resulta da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac:

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

Na qual:

$V_0$  = volume corrigido do gás;

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

$T_0$  = temperatura corrigida do biogás, em K;

$V_1$  = volume do biogás nas condições de leitura (área do gasômetro multiplicada pela leitura, sendo a área dos gasômetros 0,0573 m<sup>2</sup>)

$P_1$  = pressão do biogás no gasômetro, em mm H<sub>2</sub>O (pressão atmosférica do local + pressão interna do gasômetro).

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

Sendo a pressão atmosférica média de Jaboticabal 9632,43 mm H<sub>2</sub>O, se obteve a seguinte expressão para a correção do volume de biogás a 0 °C e 1 atm, para os reatores 1 e 2:

$$V_0 = \frac{V_1}{T_1} \times 255,51$$

A composição do biogás foi determinada quinzenalmente, utilizando para os ensaios 1 e 2 o cromatógrafo gasoso marca FININGAN 6C-9001, com detector de condutividade térmica (TCD), colunas "Poropac Q" (3 m e 1/8") e Peneira molecular.

A partir do 24/09/2014, para o ensaio 3 e o teste de choque de carga, iniciou-se a utilização do cromatógrafo gasoso marca Trace GC Ultra da Thermo Scientific equipado com metano e detector de ionização de chama, utilizando o argônio como gás de arraste com fluxo de 25 mL/min, temperatura do forno de 70°C. A calibração foi realizada com uma mistura padrão de gases CH<sub>4</sub> (45%), CO<sub>2</sub> (45%), O<sub>2</sub> (2%) e N<sub>2</sub> (8%). As áreas dos picos foram integradas utilizando o software Chromquest 5.0, o qual gerou em relatório as porcentagens de gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> de cada amostra. Para ambos os cromatógrafos, a metodologia seguida foi a descrita por APHA, AWWA, WPCF (2005)

### **3.8. Análise estatística**

Os valores médios foram comparados pelo teste de Tukey para comparações múltiplas com 95% de probabilidade, comparando três tratamentos: COV de 3 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> (ensaio 1), COV de 6 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> (ensaio 2) e COV de 2,8 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> + fósforo (ensaio 3) e diferentes números de repetições para cada atributo, de acordo com a frequência de amostragem. Segundo teste de Tukey também foi construído os intervalos de confiança para as médias. Para o cálculo das eficiências de remoção foram considerados somente os valores positivos, exceto para elementos inorgânicos. Os resultados também foram analisados e ajustados a um modelo linear múltiplo.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

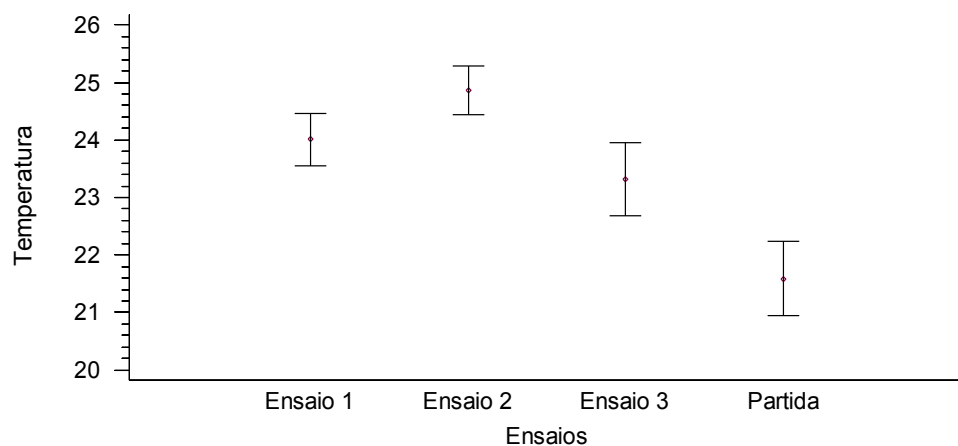
### 4.1. Temperatura

Os reatores UASB em série seguidos do RBS foram operados na faixa de temperatura mesofílica, com temperatura média de 21,5 a 28,4°C (Tabela 7), com coeficiente de variação de 9,3%. Os intervalos de confiança (Figura 4) permitem concluir que as temperaturas do ar foram significativamente iguais, e que não foi um fator que gerou variabilidade entre os ensaios, com exceção da partida.

**TABELA 7.** Temperatura média, máxima e mínima do ar durante a operação dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS.

Data	Ensaio	Temperatura (°C)		
		Media	Máxima	Mínima
05/09/2013 a 17/10/2013	Partida C.V. (%)	21,5 15	28,8 17	15,9 12
18/10/2014 a 19/12/2013	1 C.V. (%)	24,0 8	39,9 10	18,7 9
22/01/2014 a 30/03/2014	2 C.V. (%)	24,8	31,4 7	19,3 5
11/11/2015 a 11/12/2015	3 C.V. (%)	23,3 9	29,8 7	19,0 8

C.V: Coeficiente de Variação; RBS: reator sequencial em batelada, UASB: reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo.



**FIGURA 4.** Intervalos de confiança para as temperaturas médias (°C) do ar na partida e ensaios 1, 2 e 3.

#### **4.2. Características das águas residuárias do processamento de frutos do cafeeiro (ARC) afluyente.**

A recirculação da água é uma prática comum na cafeicultura e é muito importante para diminuir o consumo de água potável e da água residuária gerada. O resultado desta prática é a obtenção de ARCs com características variáveis, sendo necessária a sua caracterização para a utilização nos sistemas biológicos de tratamento.

Assim, foram estudados neste trabalho as ARC com DQO de 7000 e 15000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, para simular o processamento do café por via úmida com e sem recirculação de água, respectivamente (Tabela 8). Após o preparo das ARC, o pH obtido foi de 4,2 a 6,0, e foi necessário a adição de cal hidratado para corrigir o pH para valores próximos a neutralidade.

Na caracterização das ARC utilizada como afluyente (Tabela 8) foi verificado aumento nas concentrações de AVT, sólidos e fenóis, com o aumento da DQO. Com relação aos AVT no afluyente, as concentrações foram superiores a 1200 mg L<sup>-1</sup>, o que demonstrou pré-acidificação das ARC. Este acúmulo de AVT é consequência da presença de material de fácil acidificação, como os açúcares, e isso confere características naturalmente ácidas as ARC (GUARDIA-PUEBLA et al., 2014; SELVAMURUGAN; DORAISAMY; MAHESWARI, 2010). Esta condição pode ser desejável para a digestão anaeróbia, mas carece de maior atenção no controle operacional do processo, já que o acúmulo de ácidos provoca instabilidade e até falência dos reatores biológicos (GUARDIA-PUEBLA et al., 2014).

Observa-se que valores acima de 50% dos SST são compostos por SSV e 60% da DQO<sub>total</sub> por DQO<sub>diss</sub>, indicando alta disponibilidade de matéria orgânica para a biodegradação anaeróbia.

**TABELA 8.** Características físico-químicas das águas residuárias do processamento do café (ARC) durante os ensaios 1, 2 e 3.

Ensaio	COV (g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> )		pH	AVT	DQO Total	DQOdiss	(mg L <sup>-1</sup> )						DQO : N : P
							SST	SSV	FT	PT	NTK	K	
1	3	Média	6,8	1277	7613	4524	4141	2679	223	49	201	13	100:2,6:0,6
		C.V (%)	5	31	29	25	41	31	67	64	50	12	-
2	6	Média	6,6	2438	14939	8398	8763	6363	583	40	382	18	100:2,5:0,2
		C.V (%)	7	22	23	25	47	43	62	37	19	7	-
			pH	AVT	DQO Total	DQOdiss	ST	SV	FT	PT	NTK	K	DQO : N : P
							(mg L <sup>-1</sup> )						
3	2,8 + P	Média	7,1	1276	6974	--	7648	3389	513	82	339	-	100:4,8:1,2
		C.V (%)	4	27	14	--	19	27	17	70	17	-	-

COV: Carga Orgânica Volumétrica; AVT: Ácidos Voláteis Totais; DQO<sub>total</sub>: Demanda Química de Oxigênio total; DQOdiss: Demanda Química de Oxigênio Dissolvida; SST: Sólidos Suspendidos Totais; SSV: Sólidos Suspendidos Voláteis; FT: fenóis totais; PT: Fósforo Total; NTK: nitrogênio total kjedahl; k: Potássio; C.V: Coeficiente de Variação; ST: Sólidos Totais; SV: Sólidos Voláteis.

As concentrações de fenóis nos afluentes, nos ensaios 2 e 3, foram superiores a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , e este valor é aproximadamente 4,5 vezes superior aos valores obtidos por Oliveira e Bruno (2013), de  $105 \text{ mg L}^{-1}$  para ARC com DQOtotal de  $16000 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ .

Na ARC afluente foi observado valores de nitrogênio total Kjeldahl (NTK), de 201 a  $382 \text{ mg L}^{-1}$ ; valores próximos aos obtidos em outras pesquisas que abordam as ARCs. Foram observados valores similares de NTK na ARC utilizada neste experimento às obtidas por Bruno e Oliveira (2008 e 2013), este fato pode ser justificado pela mesma origem de coleta dos grãos de café. Para os valores de fósforo total (PT) foi observado valores de 40 a  $82 \text{ mg L}^{-1}$ , e foram superiores aos referenciados em pesquisas com ARC. Os valores de potássio (K) encontrados na ARC foram de 13 e  $18 \text{ mg L}^{-1}$ , nos ensaios 1 e 2, e são 1,8 vezes inferiores aos observados por Selvamurugan, Doraisamy e Maheswari (2010) e 53 vezes menores que as obtidas por Guardia-Puebla et al. (2014).

As diferenças observadas entre ARCs de origens variáveis (Tabelas 1 e 8), para os valores de SST, fenóis, PT e K, pode ser consequência de diferenças entre técnicas de processamento pós-coleta; assim como também na origem dos frutos de café, técnicas de cultivo, etapas de beneficiamento, mecanização do processo entre outras variáveis, que podem interferir nas características físico-químicas finais das ARC obtidas em cada cafeicultura.

Outro aspecto que deve ser considerado nas ARC para o adequado tratamento biológico é a relação carbono, nitrogênio e fósforo. As relações DBO:N:P = 100:5:1 foram referenciadas como necessárias para favorecer o tratamento biológico (FIA et al., 2007).

Porém, nos ensaios sem adição de fósforo (ensaios 1 e 2) foi possível observar deficiências de nitrogênio e fósforo (Tabela 8), com relação DQO:N:P de 100:2,6:0,6 e de 100:2,5:0,2, respectivamente. No ensaio 3, a adição de SFS permitiu melhorar consideravelmente as condições nutricionais das ARC simuladas, para valores aproximados aos recomendados pela literatura (Tabela 8).

#### 4.3. pH, ácidos voláteis totais e alcalinidade nos efluentes dos reatores UASB e RBS.

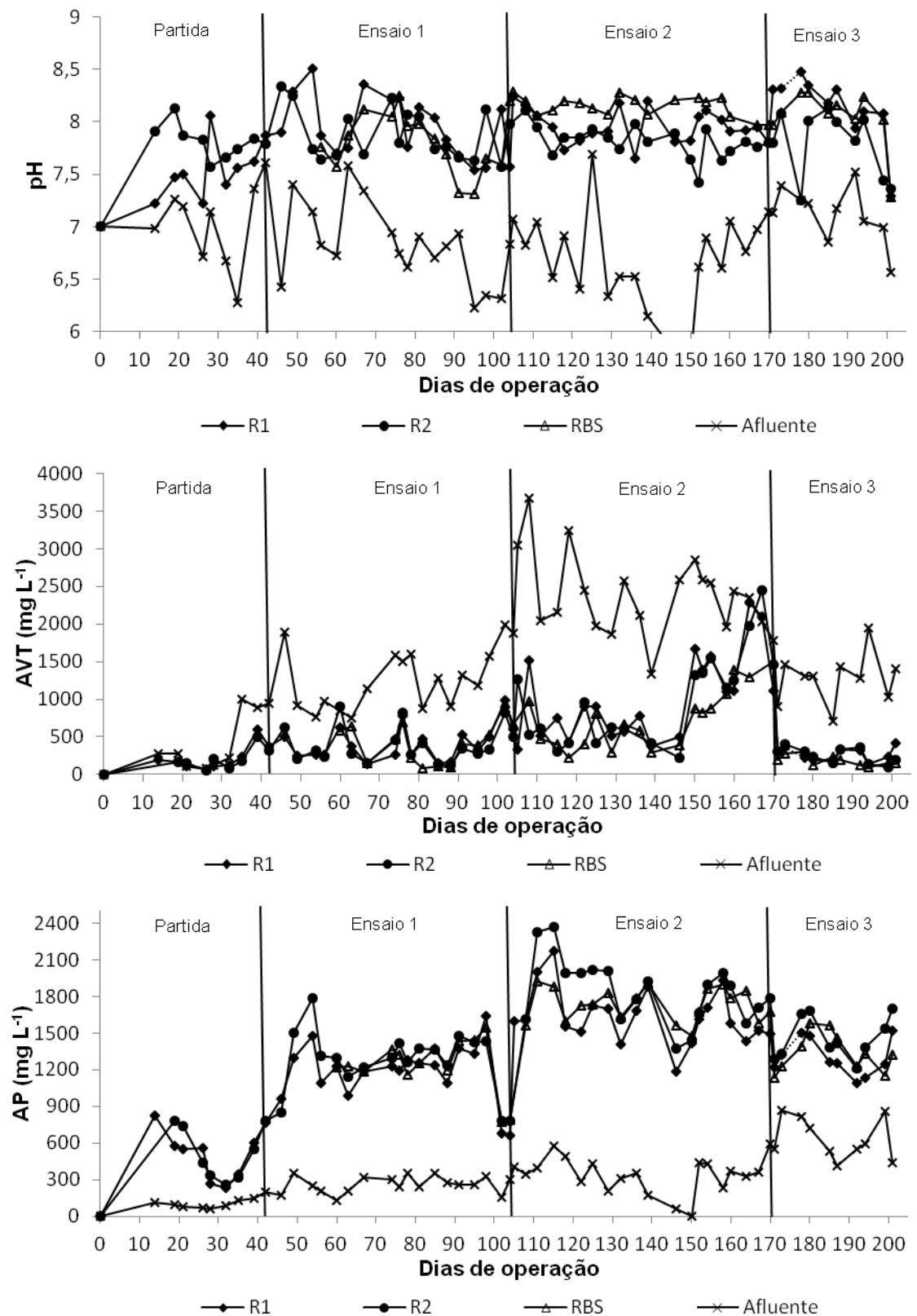
As concentrações dos AVT foram estatisticamente iguais nos ensaios 1 e 3, para os reatores R1, R2 e RBS (Tabela 9, Figura 5 e 6).

**TABELA 9.** Valores médios de pH, ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade parcial (AP) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS.

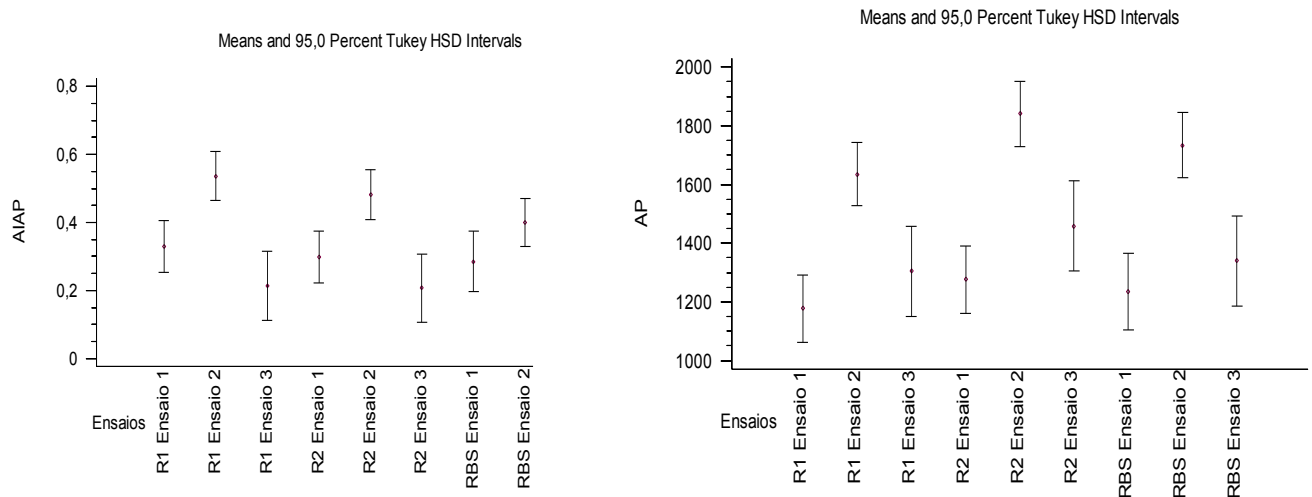
Ensaio	Reator	pH	AVT (mg L <sup>-1</sup> )	AP (mg L <sup>-1</sup> )	AI/AP
1	Afluente	6,8 <sup>B</sup>	1277 <sup>B</sup>	269 <sup>A</sup>	-
	c.v. (%)	5	31	25	-
	R1	7,9 <sup>a</sup>	413 <sup>b</sup>	1178 <sup>b</sup>	0,3 <sup>b</sup>
	c.v. (%)	3	55	20	23
	R2	7,8 <sup>A</sup>	399 <sup>B</sup>	1276 <sup>B</sup>	0,3 <sup>B</sup>
	c.v. (%)	0	60	20	29
	RBS	7,8 <sup>b</sup>	387 <sup>ab</sup>	1235 <sup>b</sup>	0,3 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	0	60	18	39
2	Afluente	6,6 <sup>B</sup>	2438 <sup>A</sup>	322 <sup>A</sup>	-
	c.v. (%)	7	22	46	-
	R1	7,9 <sup>a</sup>	879 <sup>a</sup>	1663 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	2	49	14	38
	R2	7,8 <sup>A</sup>	813 <sup>A</sup>	1869 <sup>A</sup>	0,4 <sup>A</sup>
	c.v. (%)	0	52	14	30
	RBS	8,2 <sup>a</sup>	740 <sup>a</sup>	1734 <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	0	53	8	36
3	Afluente	7,1 <sup>AB</sup>	1276 <sup>B</sup>	634 <sup>B</sup>	-
	c.v. (%)	38	27	25	-
	R1	8,1 <sup>a</sup>	271 <sup>b</sup>	1304 <sup>b</sup>	0,2 <sup>b</sup>
	c.v. (%)	4	33	12	59
	R2	7,8 <sup>A</sup>	249 <sup>B</sup>	1459 <sup>B</sup>	0,2 <sup>B</sup>
	c.v. (%)	4	42	12	41
	RBS	8,0 <sup>b</sup>	186 <sup>b</sup>	1340 <sup>b</sup>	0,2 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	4	38	12	45

Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente para R1 (t), R2 (T) e RBS (t) e afluente (I) (Teste t, valor  $p < 0,05$ ). COV: Carga Orgânica Volumétrica; AVT: Ácidos Voláteis Totais; AP: Alcalinidade Parcial; AI: Alcalinidade Intermediária; C.V: Coeficiente de Variação.





**FIGURA 5.** Variação temporal do pH, alcalinidade parcial (AP) e ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.



**FIGURA 6.** Intervalos e confiança para alcalinidade parcial (AP) ( $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ) e relação alcalinidade parcial e intermediária (AI/AP) nos efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.

No ensaio 2 foi observado concentrações de AVT superiores, que ocorreram em virtude do aumento da COV para valores próximos a  $6 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$  no R1. Observa-se que o R1 (Figura 5) foi o principal responsável pelo consumo dos AVT.

Os valores de AVT no efluente do R2 e do RBS foram próximos aos observados para o R1, indicando consumos inferiores de AVT nestes reatores (Figura 5). Este comportamento pode indicar menor atividade metanogênica no R2 e baixo consumo de matéria orgânica carbonácea no RBS. O maior consumo de AVT ocorreu no ensaio 3 com adição de fósforo no afluente, quando comparado com o resultado obtido no ensaio 1 para COV similar, e isto ocorreu provavelmente em virtude das condições nutricionais favoráveis para o crescimento microbiano.

Portanto, o consumo de AVT foi superior a sua produção, mantendo o processo estável, e permitindo valores de pH favoráveis para o crescimento microbiano. O pH no afluente esteve na faixa de 5,71 e 7,69 (Figura 5), aumentando no efluente do R1, R2 e RBS. A estabilidade no pH é uma condição necessária para manter ativos os micro-organismos envolvidos na digestão anaeróbia (BORGUES; PEREIRA; MATOS, 2009). Para o RBS, o pH esteve entre 7,8 e 8,2 e foi adequado para a nitrificação, pois valores acima de 7,2 permitem o desenvolvimento das bactérias nitrificantes (THANS, 2008). As bactérias desnitrificantes são menos sensíveis a variações no pH. O que proporcionou valores adequados de pH foi a

neutralização da ARC com adição de cal hidratada (BRUNO; OLIVEIRA, 2008). Este composto tem duplo propósito comparando-se com o NaOH, a de manter o pH e evitar altas concentrações de sódio no efluente, permitindo seu reuso na fertirrigação (FIA et al., 2010).

A AP é um fator importante na manutenção do pH. Os valores médios de AP aumentaram de 269 a 1276; de 322 a 1869 e de 634 a 1459  $\text{m L}^{-1}$ , do afluente para o efluente do R2, nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente (Tabela 9), indicando capacidade de tamponamento dos reatores UASB, principalmente no R1 (Figura 5). Este comportamento no R1 pode ter ocorrido principalmente em virtude da maior atividade microbiana neste reator. Igualmente, a presença de fósforo favoreceu o desenvolvimento microbiano, e os maiores valores de AP no ensaio 3, comparando-se com o ensaio 1.

No RBS observou-se o consumo da AP, o que evidenciou a predominância da nitrificação sob a desnitrificação, já que a nitrificação consome aproximadamente 7,14  $\text{mg L}^{-1}$  de alcalinidade para oxidar 1 mg de nitrogênio amoniacal (N-am.) até nitrito, diminuindo consideravelmente a alcalinidade no meio. A alcalinidade produzida durante a digestão anaeróbia, permitiu manter níveis adequados de AP para evitar o decréscimo do pH, evitando a adição de reagentes químicos no RBS.

As concentrações de 2500 a 5000  $\text{mg L}^{-1}$  de alcalinidade são adequadas para conferir o tamponamento do meio durante a digestão anaeróbia, de acordo com Jenkins, Morgan e Sawyer (1983). Neste trabalho foram observados valores inferiores (Tabela 9), mas isto não afetou a estabilidade do processo, porque a quantidade produzida de alcalinidade foi suficiente para manter o pH próximo a neutralidade e permitiu relações Al/AP de 0,3 e 0,5.

A relação Al/AP é um parâmetro de controle comumente utilizado para verificar a estabilidade do processo (LUIZ, 2007), e nos reatores UASB, R1 e R2, foram de 0,21 a 0,48 (Tabela 9), com intervalos de confiança que diminuíram com o decréscimo da COV e suplementação com fósforo (Figura 6). Portanto, COV inferiores e a adição de fósforo interferem positivamente na estabilidade do processo.

#### **4.4. Matéria orgânica**

##### **4.4.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS para a remoção de matéria orgânica**

As remoções de DQO<sub>total</sub> para os reatores UASB, R1+ R2, foram de 86, 81 e 84% nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente (Tabela 10). As maiores remoções ocorreram no R1, com remoção mínima de 67% para a DQO<sub>total</sub>, DQO dissolvida e ST (Figuras 7 e 8).

No R2 foram observadas menores remoções de DQO<sub>total</sub>, comparando-se com o R1, e podem ser explicadas pela baixa concentração de matéria orgânica remanescente no efluente de R1 e a presença de compostos orgânicos de difícil degradação, como os intermediários de fenóis ou polifenóis, taninos, entre outros; os quais têm a capacidade de reduzir a atividade microbiana e causar toxicidade (MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012).

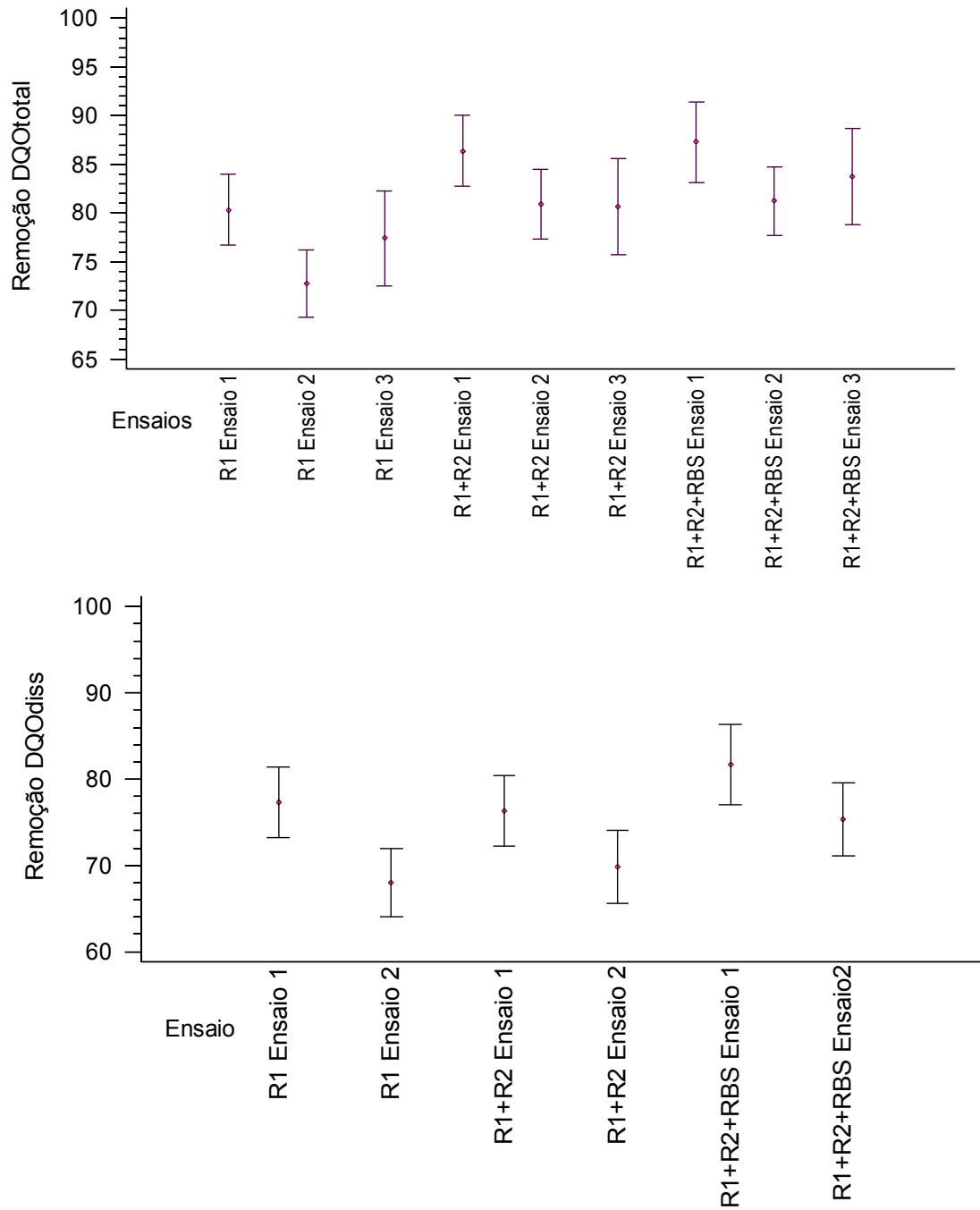
Quando comparadas as remoções de SST, SSV e fenóis nos ensaios 1 e 2, com COV de 3 e 6 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>, observou-se no teste t que não houve diferença significativa, apesar do aumento da COV. Uma possível explicação é o aumento gradual da COV, que proporcionou melhor adaptação dos micro-organismos ao substrato.

Quando considerado a qualidade dos efluentes gerados (Figura 8), observa-se que a suplementação do fósforo não promoveu aumento nas remoções de DQO<sub>total</sub>, permitindo concentrações de saída estatisticamente iguais (Tabela 10). Isto pode ter ocorrido em virtude da recuperação do sistema de reatores UASB em série seguido do RBS, após o choque de carga, ou seja, o ensaio 3 foi realizado após condições bastante adversas. Este resultado foi diferente do obtido por Fia et al. (2007), que relataram melhor desempenho dos sistemas aeróbios e anaeróbios para a remoção de DQO mediante a correção nutricional.

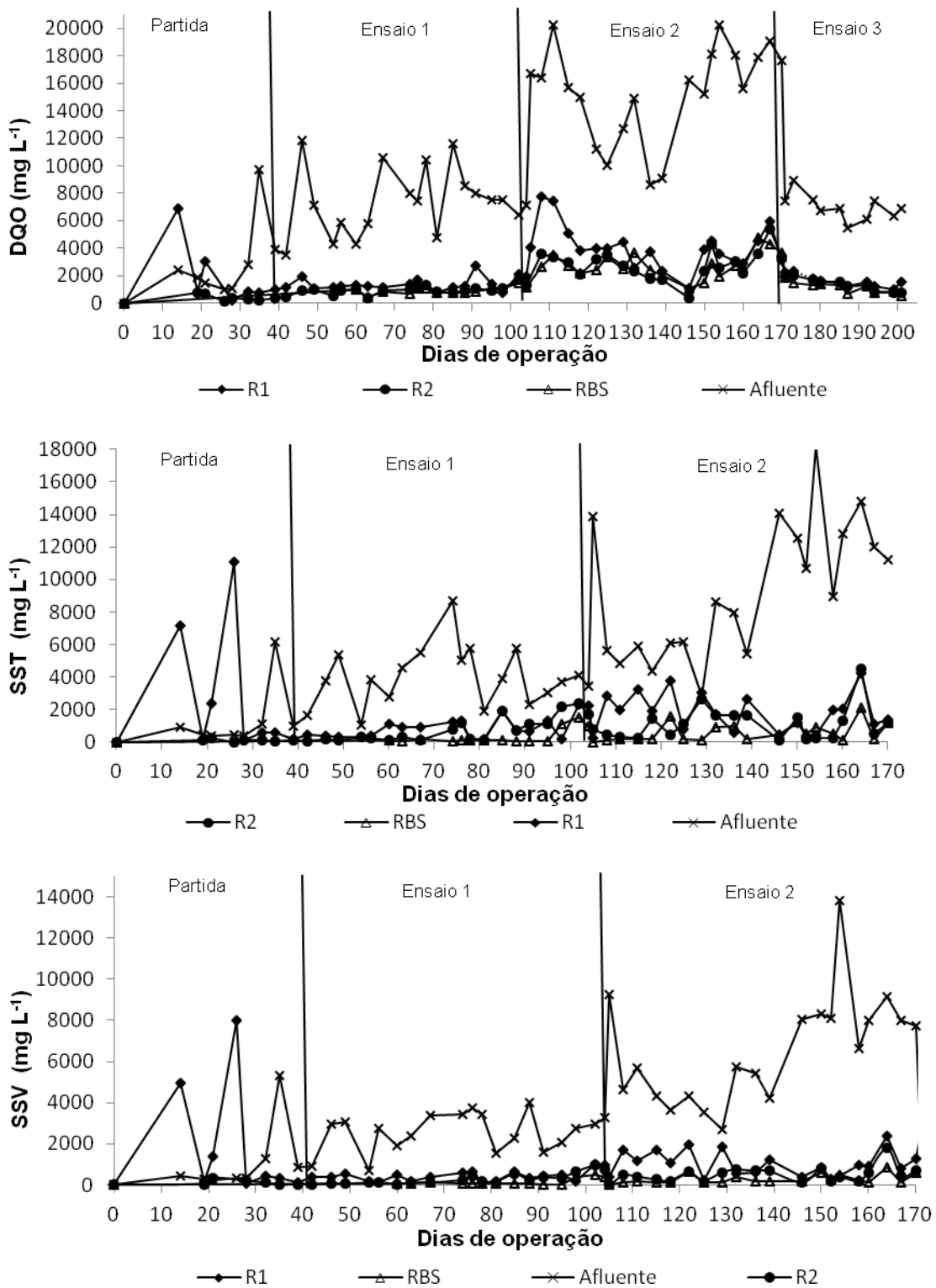
**TABELA 10.** Valores médios de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), demanda química de oxigênio total (DQO<sub>total</sub>) e dissolvida (DQO<sub>diss</sub>) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos do RBS e eficiências de remoção.

Ensaio	Sistema	SST		SSV		DQO <sub>total</sub>		DQO dissolvida	
		Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )
1	R1	75 <sup>a</sup>	925 <sup>b</sup>	82 <sup>a</sup>	443 <sup>b</sup>	80 <sup>a</sup>	1407 <sup>b</sup>	77 <sup>a</sup>	965 <sup>b</sup>
	c.v. (%)	24	74	11	60	9	35	10	27
	R1+R2	77 <sup>A</sup>	829 <sup>A</sup>	88 <sup>A</sup>	238 <sup>A</sup>	86 <sup>A</sup>	973 <sup>B</sup>	78 <sup>A</sup>	917 <sup>B</sup>
	c.v. (%)	27	93	11	77	6	31	9	22
	R1+R2+RB	91 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>	94 <sup>a</sup>	71 <sup>a</sup>	87 <sup>a</sup>	915 <sup>b</sup>	81 <sup>a</sup>	793 <sup>b</sup>
	c.v. (%)	13	47	5	37	6	27	5	21
2	R1	75 <sup>a</sup>	1720 <sup>a</sup>	79 <sup>a</sup>	960 <sup>a</sup>	72 <sup>b</sup>	4000 <sup>a</sup>	70 <sup>b</sup>	2558 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	27	65	22	60	15	41	14	31
	R1+R2	84 <sup>A</sup>	950 <sup>A</sup>	92 <sup>A</sup>	401 <sup>A</sup>	81 <sup>A</sup>	2623 <sup>A</sup>	72 <sup>A</sup>	2373 <sup>A</sup>
	c.v. (%)	26	78	6	53	8	36	11	32
	R1+R2+RB	93 <sup>a</sup>	260 <sup>a</sup>	95 <sup>a</sup>	190 <sup>a</sup>	82 <sup>a</sup>	2492 <sup>a</sup>	76 <sup>a</sup>	1935 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	6	60	3	41	8	27	7	28
3									

Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente para R1 (t), R2 (T) e RBS (t) (Teste t, valor p<0,05). COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; DQO<sub>diss</sub>: Demanda Química de Oxigênio Dissolvida; SST: Sólidos Suspensos Totais; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis; C.V: Coeficiente de Variação; ST: Sólidos Totais; SV: Sólidos Voláteis.



**FIGURA 7.** Intervalos de confiança para as eficiências de remoção (%) de demanda química de oxigênio total (DQOtotal) e dissolvida (DQOdiss) dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.



**FIGURA 8.** Variação temporal da demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST) e volatéis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.

O desempenho para a remoção de matéria orgânica dos reatores UASB em série seguidos do RBS, pode ser comparado aos resultados obtidos por Bruno e Oliveira (2008), Jung et al. (2012) e Fia et al. (2010), que trabalharam com ARC (Tabela 2). Bruno e Oliveira (2008) observaram remoções de DQO superiores a 98% com os mesmos reatores UASB em dois estágios descritos neste trabalho. Para obter esta remoção, utilizaram o TDH 4,5 vezes superiores, de 9,3 e 7,8 dias para R1+R2. Portanto, para COV semelhantes, o aumento do TDH melhora significativamente a qualidade do efluente, mas com a desvantagem de exigir um sistema de tratamento com volume superior.

Fia et al. (2010), avaliaram a combinação de alagados construídos e filtros anaeróbios, comparando afluentes sem correção e com a correção nutricional utilizando a relação DBO:N:P=100:5:1 mediante a adição de uréia e SFS. Os autores observaram remoções de DQO duas vezes maiores mediante a correção nutricional nos alagados construídos, e de até quatro vezes nos alagados construídos combinados com os filtros anaeróbios. As maiores remoções de DQO relatadas por Fia et al., (2010) foram de 85%, com TDH de 111 a 126 h. Portanto os reatores UASB proposto neste trabalho apresentaram desempenho similar, com poucas exigências nutricionais.

Nos sistemas de tratamento de ARC (Tabela 2), com utilização de reatores com leito fixo (FIA et al., 2012), reator anaeróbio de fluxo ascendente híbrido (SELVAMURUGAN; DORAISAMY; MAHESWARI, 2010; SELVAMURUGAN et al., 2010), reatores UASB em dois estágios sendo o segundo estágio híbrido (GUARDIA-PUEBLA et al., 2014), ou reatores UASB (CAMPOS; PRADO; PEREIRA, 2013), observaram-se remoções máximas de 82% de DQO, evidenciando o potencial do sistema de tratamento avaliado nesta pesquisa, para a recuperação da qualidade das águas residuárias. Deve-se considerar que os resultados desses autores foram obtidos com menores valores de DQO do afluente de 2,5 a 8,5 g L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>.

Mesmo com boas remoções de DQO<sub>total</sub> nos reatores UASB em série avaliado a DQO<sub>total</sub> do efluente do R2 foi de 973 e 2623 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> nos diferentes ensaios (Tabela 10); motivo pelo qual foi necessário o uso de pós-tratamento para permitir um polimento final destas águas.



O polimento final utilizando etapas aeróbias e anóxicas é comumente utilizado por permitir mudanças metabólicas que melhoram a conversão da matéria orgânica presente no afluente; embora sob as condições de operação abordadas o RBS melhorou somente de 1% a 14% as remoções de DQO<sub>total</sub>, DQO dissolvida, e sólidos (Tabela 10).

Nos ensaios com aumento da COV e suplementação de fósforo, não foram observadas diferenças significativas na remoção de DQO<sub>total</sub> (Tabela 10), aspecto importante porque demonstraram adaptação do sistema aeróbio as mudanças nas características da ARC, permitindo a geração de efluentes com concentrações de matéria orgânica estáveis no tempo (Figura 8).

A baixa remoção de matéria carbonácea no RBS independente da suplementação de fósforo podem ser consequência dos baixos valores de DQO e sólidos remanescentes do sistema UASB. Utilizando sistemas aeróbios no tratamento de ARC (Tabela 3) com aeração contínua ou intermitente, foram obtidas eficiências de remoção de DQO de 69% (SELVAMURUGAN; DORAISAMY; MAHESWARI, 2010), enquanto para RBS com pré-tratamento mediante eletrocoagulação os valores de remoção foram de 85% (MAHESH; SRIKANTHA; LOBO, 2014), que se apresentaram inferiores ou próximos aos obtidos pelo sistema combinando tratamento anaeróbio – aeróbio avaliado nesta pesquisa. Isto mostrou a capacidade dos reatores UASB em série para estabilizar a matéria orgânica com a vantagem da produção de biogás.

Bruno e Oliveira (2013) obteve melhores resultados que os observados nesta pesquisa, com remoções superiores a 90% na DQO<sub>total</sub>, operando com reator UASB em dois estágios seguidos de RBS, aumentando em 3 h no tempo de aeração e o TDH no RBS. Ou seja, para a melhoria nas eficiências seria necessário um alto gasto energético para aeração e o aumento entre 0,6 e 1,3 vezes no volume do reator, não se justificando quando considerada a sua possível aplicação em escala plena.

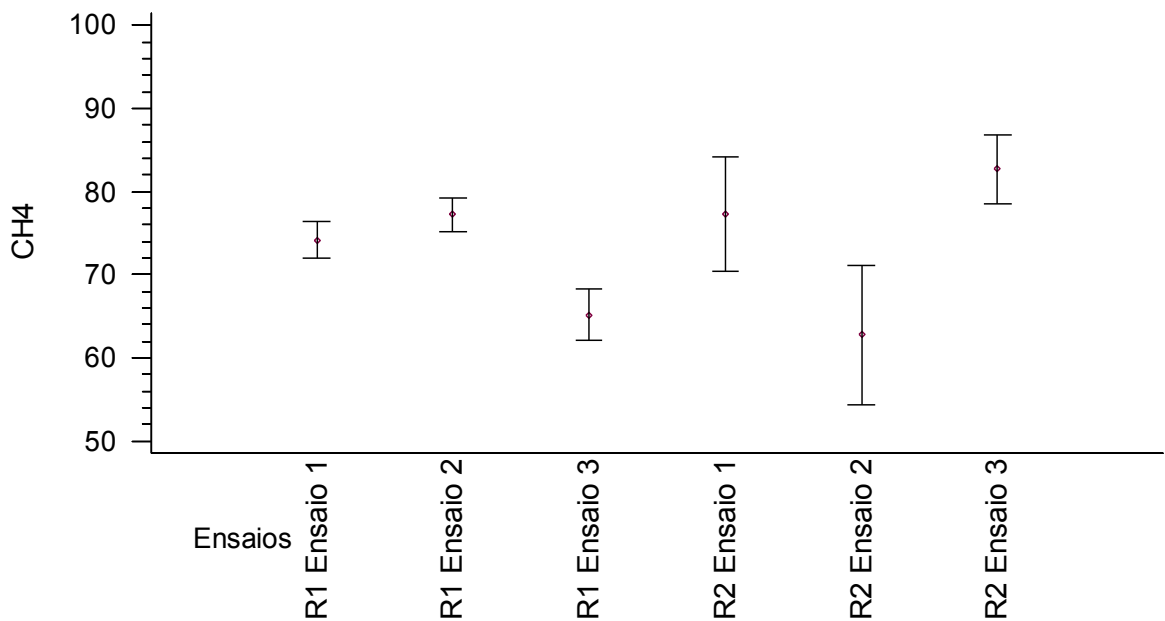
#### 4.5. Produção de biogás no reator UASB em dois estágios

A qualidade do biogás, expressa como CH<sub>4</sub> (%), foi de 65 e 79% para o R1 e 63 e 83% para o R2 (Tabela 11 e Figura 9).

**TABELA 11.** Valores médios da produção volumétrica e específica de metano, e da percentagem de metano no biogás dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios.

Ensaio	Reator	CH <sub>4</sub> (%)	Produção volumétrica (L CH <sub>4</sub> (L d) <sup>-1</sup> )	Produção Específica (L CH <sub>4</sub> gDQO <sub>removida</sub> <sup>-1</sup> )
1	R1	79 <sup>a</sup>	0,38 <sup>b</sup>	0,150 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	9	48	61
	R2	78 <sup>A</sup>	0,03 <sup>A</sup>	0,077 <sup>B</sup>
	c.v. (%)	5	86	103
2	R1	78 <sup>a</sup>	0,74 <sup>a</sup>	0,186 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	4	28	54
	R2	63 <sup>B</sup>	0,01 <sup>A</sup>	0,008 <sup>B</sup>
	c.v. (%)	17	120	170
3	R1	65 <sup>b</sup>	0,29 <sup>b</sup>	0,135 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	7	27	28
	R2	83 <sup>A</sup>	0,06 <sup>A</sup>	0,273 <sup>A</sup>
	c.v. (%)	3	51	47

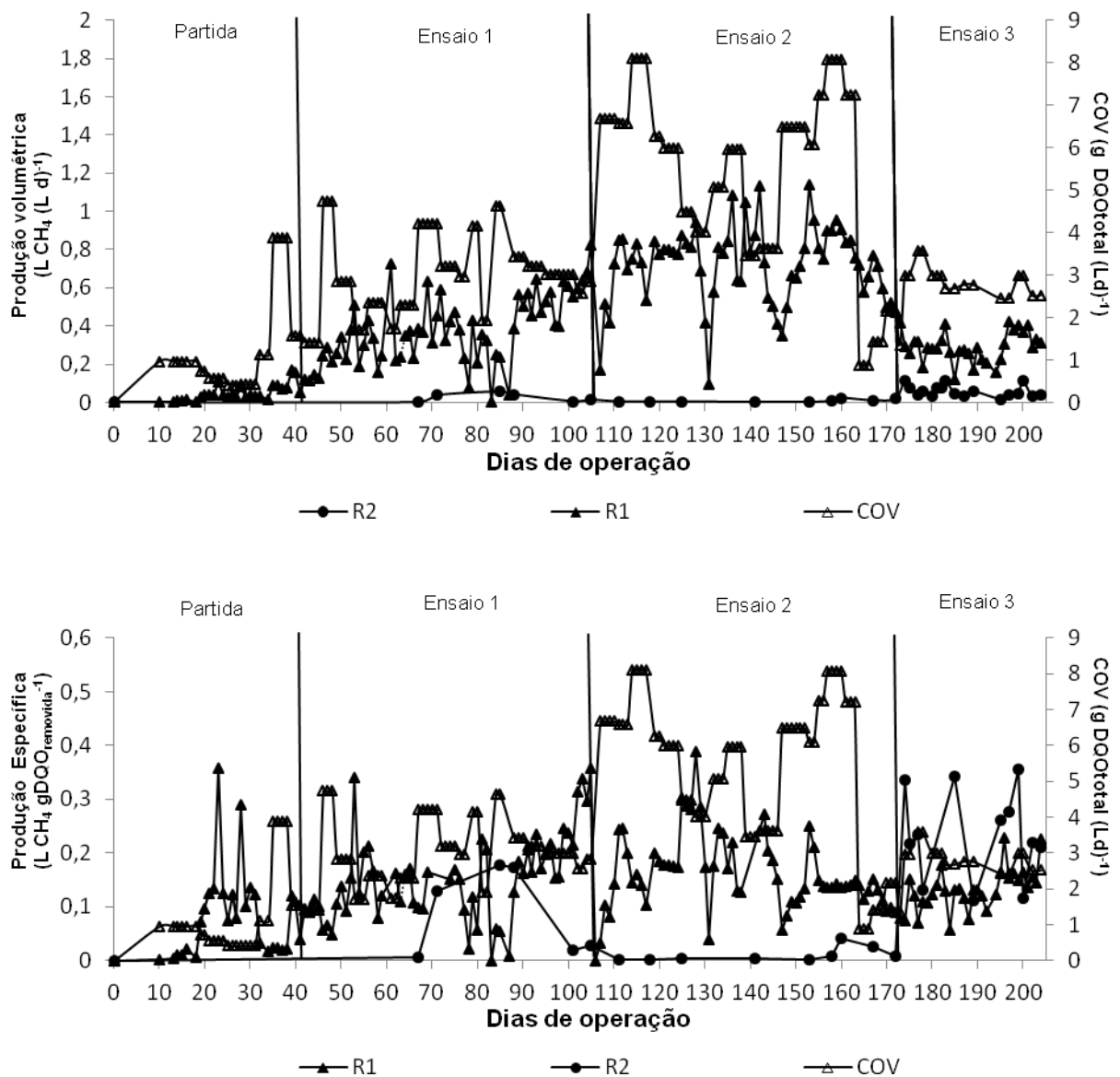
Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente para R1 (t), R2 (T) (Teste t, valor p<0,05). COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; C.V: Coeficiente de Variação.



**FIGURA 9.** Intervalos de confiança para o teor de CH<sub>4</sub> (%) nos reatores UASB em dois estágios durante os ensaios 1, 2 e 3.

. A produção volumétrica de metano foi de 0,29 a 0,74 LCH<sub>4</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1 nos ensaios 1, 2 e 3 (Tabela 11), aumentando significativamente com o aumento na COV, nos ensaios 1 e 2 (Figura 10). Não foram observados aumentos na produção volumétrica de metano no R1 com a suplementação do fósforo no afluente. A baixa produção de metano no R2 pode ser consequência do afluente com menor biodegradabilidade, e elevados materiais remanescentes do R1.

Esperavam-se resultados de produção volumétrica de metano superiores com a suplementação do fósforo, pois segundo FIA et al., (2007) a adição de nutrientes é necessária para assegurar boas eficiências na degradação da matéria orgânica. Portanto, a suplementação de fósforo proporcionou somente um gasto adicional, considerando-se a produção de metano, mas podem-se observar vantagens na qualidade do efluente para o reuso.



**FIGURA 10.** Variação temporal da produção volumétrica e específica de metano nos reatores UASB em dois estágios durante os ensaios 1, 2 e 3.

A produção específica de metano variou de 0,135 a 0,186 LCH<sub>4</sub> g DQO<sub>removida</sub><sup>-1</sup> no R1 e de 0,07 a 0,27 LCH<sub>4</sub> g DQO<sub>removida</sub><sup>-1</sup> no R2, durante os ensaios 1, 2 e 3, e aumentou significativamente com a COV (Tabela 11 e Figura 10).

A suplementação de fósforo não proporcionou o aumento na produção específica de metano no R1, mas melhorou significativamente no R2.

Estudando outros sistemas anaeróbios (Tabela 2), a produção volumétrica de metano do presente estudo foi entre 1,3 e 8 vezes superior, comparando-se com

reatores UASB descrito por CAMPOS; PRADO; PEREIRA (2013) e UASB híbrido descrito por GUARDIA-PUEBLA et al., (2014). Estes resultados indicam o grande potencial na produção de metano do sistema anaeróbio proposto, mas ainda é possível maximizar o aproveitamento energético das ARC. Por exemplo, Jung et al. (2012), atingiu produções específicas de metano de  $0,33 \text{ LCH}_4 \text{ g DQO}_{\text{removida}}^{-1}$  mediante a operação dos reatores alimentados com ARC a temperatura ótima para digestão anaeróbia, de  $35^\circ\text{C}$ .

Foram observadas produções de metano superiores neste estudo, comparando-se os com os estudos de BRUNO; OLIVEIRA (2008); CAMPOS; PRADO; PEREIRA (2013); GUARDIA-PUEBLA et al., (2014); SELVAMURUGAN; DORAISAMY; MAHESWARI (2010); SELVAMURUGAN et al., (2010) e podem ser explicados pela realização de um período de partida, com aumento gradual da COV a partir de  $0,5 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ , que permitiu a adaptação dos micro-organismos as ARC (Figura 10). Esta estratégia de partida foi importante uma vez que o inoculo foi procedente de reatores anaeróbios alimentados com águas residuárias de suinocultura, permitindo o estabelecimento equilibrado de populações microbianas.

#### **4.6. Lodo**

A produção de lodo nos reatores foi avaliada mediante a quantificação dos ST e SV nos diferentes pontos de amostragem (Tabela 12). Foi possível observar uma diminuição nos SV e ST da camada inferior até o topo do R1, nos ensaios 1 e 2.

No R1 a acumulação preferencial de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis (SV) foi observada nas camadas inferiores do reator. Também foi observado o aumento nos valores dos SV e ST com o aumento da COV no ensaio 1 para o ensaio 2, que pode ter ocorrido em virtude do aumento da camada de lodo com o tempo de operação do reator e também pela sedimentação de sólidos oriundos do afluente.

**TABELA 12.** Sólidos totais (ST) e voláteis (SV) no lodo presente nos reatores em dois estágios seguidos de RBS utilizados no tratamento de águas residuárias do processamento do café (ARC).

Ensaio	R1				R2				RBS			
	Ponto	ST mg L <sup>-1</sup>	SV	SV/ST	Ponto	ST mg L <sup>-1</sup>	SV	SV/ST	Ponto	ST mg L <sup>-1</sup>	SV	SV/ST
1	1	46,9	35,7	0,8	1	5,0	3,0	0,5	1	2,1	4,3	0,5
	2	15,9	12,0	0,7	2	5,9	3,9	0,7	3	2,2	4,2	0,5
	3	8,5	6,0	0,7	3	5,1	2,8	0,6	5	1,4	2,4	0,6
2	1	65,1	51,7	0,8	1	9,0	4,8	0,5	1	7,4	3,4	0,5
	2	34,0	19,6	0,6	2	10,0	5,2	0,5	3	11,1	5,9	0,5
	3	8,0	5,3	0,7	3	8,5	4,6	0,5	5	8,7	3,8	0,4
3	1	46,2	36,8	0,8	1	36,5	30,5	0,8	1	8,1	5,6	0,7
	2	46,1	36,8	0,8	2	4,4	2,8	0,6	3	3,4	2,0	0,6
	3	39,2	31,1	0,8	3	4,4	2,7	0,6	5	3,7	2,3	0,6

COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; ST: Sólidos Totais; SV: Sólidos Voláteis; C.V: Coeficiente de Variação.

No R2 e RBS foram observados valores de ST e SV similares ao longo dos reatores, exceto para o ensaio 3 no R2, e inferiores quando comparadas com o R1, sendo característico de um lodo com pouca granulação. Os baixos valores de ST e SV nos reatores com relação ao inoculo, da partida ao ensaio 2, foi um indicativo de arraste do lodo dos reatores, o que pode ter contribuído para a baixa remoção de matéria orgânica, fenóis e metano, principalmente no R2. É importante destacar o aumento nos sólidos fixos (SF) no lodo do R2 no ensaio 3, com adição de fósforo no afluente.

Outro parâmetro importante para verificar, é o possível reuso do lodo como adubo pela relação SV/ST. Manter este parâmetro dentro dos limites adequados, SV/ST máxima de 0,70, de acordo com a Resolução nº 375 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA de 17/03/05) é importante, pois evitam a presença de quantidades significativas de matéria orgânica pouco estabilizada e alta atividade microbiana no lodo; possibilitando a aplicação como adubo orgânico. Observa-se valores da relação ST/SV inferiores a 0,7 na maioria dos pontos de coleta de lodo dos reatores R1, R2 e RBS nos ensaios 1, 2 e 3; exceto no ponto 1 e 2 do R1, no ensaio 1; ponto 1 do R1 no ensaio 2, todos os pontos do R1 no ensaio 3, permitindo a produção de lodo com uso potencial no solo.

#### **4.7. Fenóis Totais**

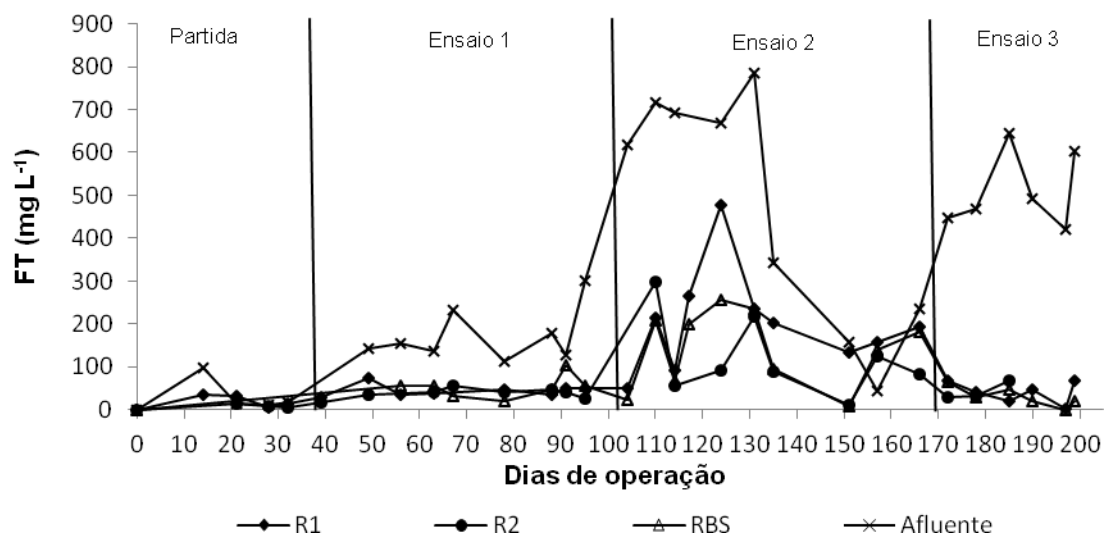
##### **4.7.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS para a remoção de fenóis**

Foram observadas remoções de FT (Fenóis Totais) (Tabela 13 e Figura 11) de 70 a 94% nos reatores UASB em série seguidos do RBS. As maiores remoções foram observadas no R1, com valor máximo de 92%. No R2 foram observadas baixas remoções de FT, de 0 a 31%, mesmo com o aumento do TDH de 30 h no sistema.

**TABELA 13.** Valores médios de fenóis totais (FT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS e eficiências de remoção.

Ensaio		FT						
		R1		R1+R2		R1+R2+RBS		
		Afluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )
1	Média	223 <sup>B</sup>	71 <sup>ab</sup>	47 <sup>b</sup>	74 <sup>A</sup>	41 <sup>A</sup>	70 <sup>a</sup>	49 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	67	20	25	12	9	23	53
2	Média	583 <sup>A</sup>	48 <sup>b</sup>	222 <sup>a</sup>	79 <sup>A</sup>	127 <sup>A</sup>	77 <sup>a</sup>	151 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	62	48	52	16	77	15	56
3	Média	513 <sup>A</sup>	92 <sup>a</sup>	41 <sup>b</sup>	92 <sup>A</sup>	43 <sup>A</sup>	94 <sup>a</sup>	30 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	17	6	64	2	48	5	74

Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente para R1 (t), R2 (T) e RBS (t) e afluente (I) (Teste t, valor p<0,05). COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; FT: fenóis totais; C.V: Coeficiente de Variação.



**FIGURA 11.** Variação temporal dos fenóis totais (FT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.

A adição de cal para ajustar o pH do afluente pode ter influenciado o desempenho do R1, já que alguns autores relataram que a cal e elevados pH permitiram a sedimentação da matéria orgânica particulada e dos FT. Assim, alguns intermediários como o ácido maleico, ácido oxálico, e produtos de alto peso



molecular, podem reagir com íons de cálcio formando compostos insolúveis, como precipitados (FIA et al., 2010; FIA; DE MATOS; LUIZ, 2013; HSU; CHEN; YANG 2007). O fenol também pode ser utilizado na conversão à metano e gás carbônico, mediante a sinergia entre micro-organismos metabolizadores de fenol e arqueias metanogênicas acetotróficas (SANCINETTI et al., 2003).

A suplementação do afluente com fósforo permitiu remoções de até 92% de FT no R1+R2. Por isso, considerando-se a toxicidade destes compostos, o custo e a facilidade de obtenção do SFS, poderia pensar-se sua utilização para o tratamento anaeróbio de ARC para contribuir com a remoção do FT.

Com relação à concentração de FT nos efluentes dos reatores observou-se maior instabilidade no ensaio 2 (Figura 11), que pode ter ocorrido em virtude do aumento considerável na concentração de FT no afluente, com valores que atingiram os 783 mg L<sup>-1</sup> (Figura 11). Isto gerou uma diminuição na capacidade de remoção de R1, mas o sistema composto pelos reatores R1+R2 mantiveram eficiências médias de 79%. Camarillo e Rincon (2012), afirmaram que o segundo estágio previne inibição por compostos tóxicos, situação evidenciada neste trabalho, principalmente no ensaio 2.

Quando comparada a remoção de FT com outros autores (Tabela 2), verifica-se resultados interessantes com os reatores UASB em série desta pesquisa, pois OLIVEIRA; BRUNO (2013) obtiveram 40% de remoção de FT em reatores anaeróbios horizontais e CAMPOS; PRADO; PEREIRA (2013) obteve até 64% com um UASB.

No RBS, ao contrário dos reatores anaeróbios, foram observadas baixas remoções de FT. Segundo a informação bibliográfica, a remoção de fenóis é possível no metabolismo anaeróbio e aeróbio, embora para a oxidação aeróbia os TDHs altos sejam necessários, para permitir a oxidação completa da molécula, evitando compostos intermediários remanescentes no efluente (MOUSSAVI; BARIKBIN; MAHMOUDI, 2010).

Foram observadas eficiências de remoção de FT no RBS superiores no ensaio 3, decorrente de um maior ciclo aeróbio, contribuindo para a remoção de fenóis por permitir a completa bio-oxidação desta molécula (MOUSSAVI; BARIKBIN; MAHMOUDI, 2010).

Comparado as eficiências de remoção de FT do reator UASB em dois estágios seguido do RBS com outros autores (Tabela 3), observamos resultados similares aos descritos com utilização de filtros anaeróbios + wetland (FIA; DE MATOS; LUIZ, 2013) e wetlands com afluentes pré-tratado com aeração (ROSSMANN et al., 2012 e 2013), e superiores aos observados com UASB dois estágios + RBS (BRUNO; OLIVEIRA, 2013), confirmando o potencial desta combinação anaeróbia – aeróbia para remover FT nas ARC.

Os resultados para a remoção de FT quando o fósforo foi suplementado foram de 12, 22 e 10% superiores, que os descritos para filtros anaeróbios + wetlands, (FIA; DE MATOS; LUIZ, 2013), wetland com afluentes pré-tratado com aeração (ROSSMANN et al., 2012 e 2014) e UASB + RBS (BRUNO; OLIVEIRA, 2013), respectivamente.

O pós-tratamento com RBS nas condições de operação submetidas não melhorou significativamente a remoção de FT nas ARC e a concentração de fenóis no efluente não atingiu os padrões de lançamento em corpos d'água, de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , exigidos pela Resolução CONAMA n° 430 13/05/11. Portanto o pós-tratamento de sistemas anaeróbios para a remoção de FT devem ser aprimorados.

#### **4.8. Macronutrientes: Nitrogênio e fósforo**

##### **4.8.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS para a remoção de nitrogênio e fósforo.**

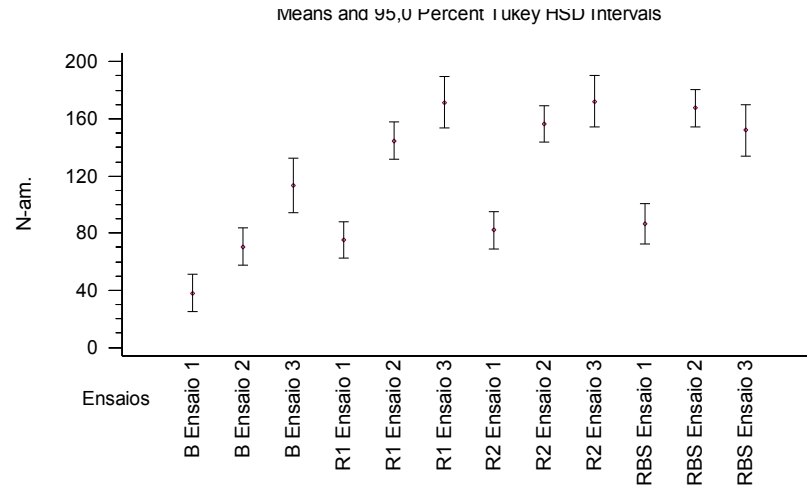
Na Tabela 14 e figura 12, 13 e 14, estão apresentados os valores de nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrogênio total Kejdahl (NTK) e fósforo total (PT). Nos reatores UASB em série seguidos do RBS.

As concentrações de N-am. foram superiores nos efluentes do R1 e R2 comparadas com os afluentes (Figuras 12). O aumento no N-am., indica a degradação de proteínas e aminoácidos das ARC nos reatores anaeróbios (Tabela 14).

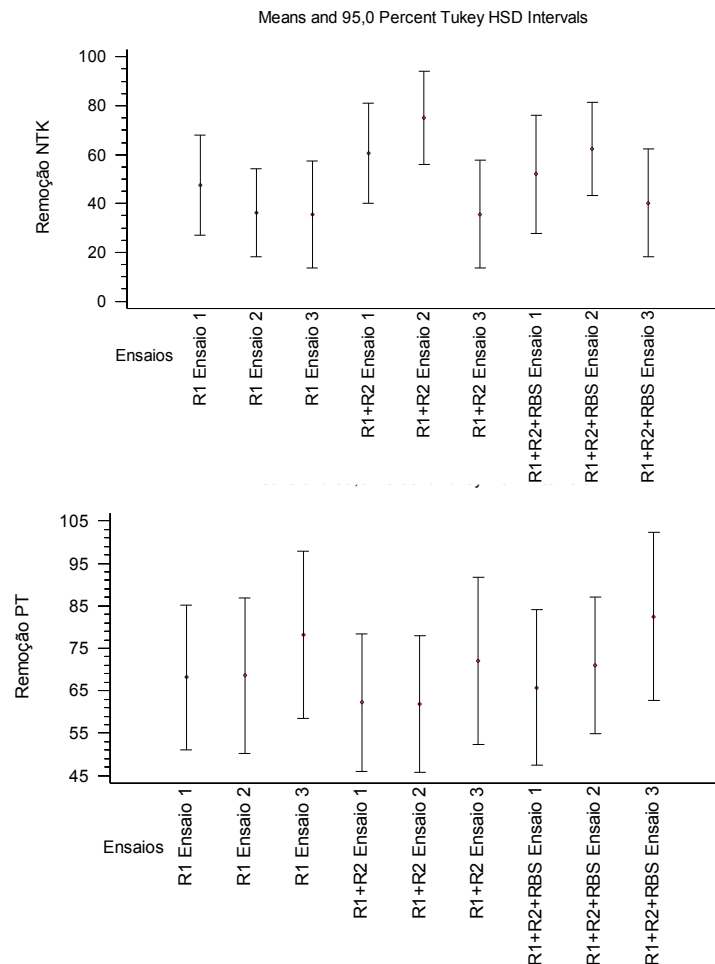
**TABELA 14.** Valores médios de nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (PT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS e eficiências de remoção.

Ensaio	COV	R1			R1+R2		R1+R2+RBS		
		Afluente	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	
N-am.	1	Média	38 <sup>C</sup>	-	75 <sup>b</sup>	-	82 <sup>B</sup>	-	87 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	32	-	18	-	17	-	17
	2	Média	71 <sup>B</sup>	-	145 <sup>a</sup>	-	156 <sup>A</sup>	-	167 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	41	-	13	-	14	-	13
	3	Média	113 <sup>A</sup>	-	160 <sup>a</sup>	-	172 <sup>A</sup>	-	152 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	23	-	10	-	7	-	32
NTK	1	Média	179 <sup>B</sup>	47 <sup>a</sup>	108 <sup>b</sup>	61 <sup>A</sup>	84 <sup>A</sup>	52 <sup>a</sup>	119 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	49	54	51	38	53	66	53
	2	Média	386 <sup>A</sup>	36 <sup>a</sup>	236 <sup>a</sup>	75 <sup>A</sup>	176 <sup>A</sup>	40 <sup>a</sup>	230 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	71	69	31	28	77	67	71
	3	Média	340 <sup>A</sup>	35 <sup>a</sup>	216 <sup>ab</sup>	37 <sup>A</sup>	213 <sup>A</sup>	41 <sup>a</sup>	200 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	17	25	15	7	5	18	11
PT	1	Média	49 <sup>AB</sup>	68 <sup>a</sup>	15 <sup>a</sup>	62 <sup>A</sup>	21 <sup>A</sup>	66 <sup>a</sup>	18 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	64	23	73	37	86	19	50
	2	Média	40 <sup>B</sup>	65 <sup>a</sup>	19 <sup>a</sup>	62 <sup>A</sup>	15 <sup>A</sup>	71 <sup>a</sup>	11 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	37	41	95	32	64	30	80
	3	Média	82 <sup>A</sup>	78 <sup>a</sup>	11 <sup>a</sup>	72 <sup>A</sup>	15 <sup>A</sup>	82 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	70	18	29	28	41	16	47

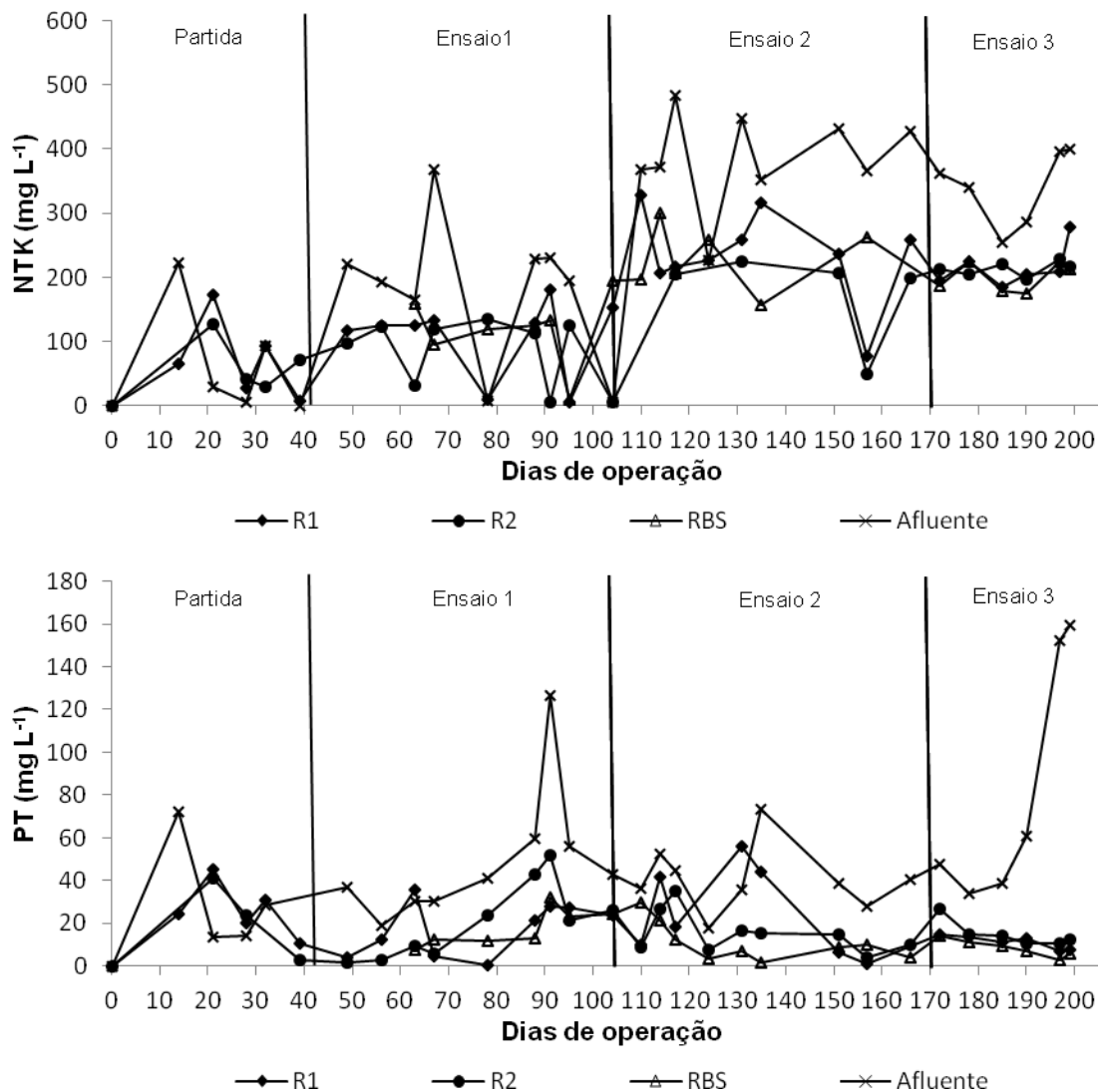
Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente para R1 (t), R2 (T) e RBS (t) e afluente (I) (Teste t, valor p<0,05). COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; N-am.: Nitrogênio Amoniacal; NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl; PT: Fósforo Total; C.V: Coeficiente de Variação.



**FIGURA 12.** Intervalos de confiança para nitrogênio amoniacal (N-am.) nos afluentes (B) e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante nos ensaios 1, 2 e 3.



**FIGURA 13.** Intervalos de confiança para as eficiências de remoção (%) de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (PT) nos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.



**FIGURA 14.** Variação temporal do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (PT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS durante ensaios 1, 2 e 3.

A adição de fósforo, no ensaio 3, contribuiu para o aumento dos valores N-am. nos reatores UASB e foram similares ao ensaio 2. Esta resposta à presença de fósforo é desejada, pois indica uma etapa hidrolítica ativa, mas também traz a precaução, com o acúmulo de N-am. a níveis tóxicos para os micro-organismos. A literatura referência que níveis abaixo de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  são benéficos para a digestão anaeróbia, considerando o nitrogênio como um nutriente essencial para os micro-organismos anaeróbios (LIU; SUNG, 2002). Portanto, para este experimento a inibição por amônia foi descartada.

A remoção de NTK (Tabela 14) foi de 37 a 75% para o sistema UASB dois estágios. Quando comparado o desempenho de cada estágio, o R1 foi o principal responsável pela remoção de NTK, pois o R2 removeu somente 2 a 39% do NTK. Não foi observado um efeito positivo com a adição de fósforo, já que a remoção média foi de 37% para o R1+R2 (Tabela 14), não diferindo significativamente nos ensaios 1 e 2.

Estes resultados poderiam indicar maior crescimento de biomassa no R1, mediante a utilização de nitrogênio para a formação de lodo granulado (TIWARI et al., 2006), já que este composto é um macronutriente essencial para o desenvolvimento microbiano junto com fósforo.

No efluente do R2 foram observadas concentrações médias de 84 a 213 mg L<sup>-1</sup> e em poucas ocasiões os valores foram próximos a zero (Figura 14), indicando a necessidade do pós-tratamento, para o lançamento em corpos dá água, por exemplo.

Quando comparadas as remoções obtidas com ARC em reatores UASB dois estágios (BRUNO, 2008; GUARIZ, 2014) e reatores anaeróbios horizontais (BRUNO, 2011b); verificamos que estes autores obtiveram remoções de 46 a 61% para NTK; e foram inferiores as obtidas por esta pesquisa, mesmo operando com TDHs superiores de 3456 a 5424 h (BRUNO, 2008), 242 h (GUARIZ, 2014) e 54 a 90 h (BRUNO, 2011b). Somente Bruno e Oliveira (2013) relataram 80% de remoção de NTK, que foi similar ao obtido no ensaio 1 e 3.

Além do nitrogênio, o fósforo também pode gerar eutrofização nas águas, sendo importante removê-lo. As remoções médias de PT variaram de 62 a 72% nos reatores R1+R2, com intervalos de confiança superiores no R1. Também não se observou diferenças significativas entre os diferentes ensaios para a remoção de PT no R1+R2 (Tabela 14).

Não foram observadas eficiências de remoção de PT no R2, que podem ser explicadas pelo arraste de lodo, como consequência dos menores TDH aplicados neste reator. Assim, se poderia eliminar o R2 do sistema se o objetivo é remover PT, pois o R2 diminuiu a qualidade do efluente.

As melhores remoções de PT ocorreram no R1, possivelmente em virtude da adição de cal no afluente, que pode associar-se com o fósforo e formar fosfato de

cálcio, um sal pouco solúvel (TANAKA et al., 2007); além de sedimentação, precipitação, ou absorção por micro-organismos que podem ocorrer dentro dos reatores (REDDY; DELAUNE, 2008).

Estes resultados foram comparados com outros sistemas anaeróbios, e foram obtidos resultados similares ou superiores que os relatados por Guariz (2014), Bruno e Oliveira (2013), Bruno (2011b) e Bruno (2008) com remoções máximas de PT de 79, 66, 42 e 47% respectivamente.

As remoções de PT superiores aos 60% foram satisfatórias, e demonstraram a capacidade dos reatores UASB descritos neste trabalho, operando com TDHs menores, permitindo a reciclagem de nutrientes, pois o PT do lodo anaeróbio pode ser aplicado no solo. Porém, se o objetivo for o lançamento de efluentes sobre corpos de água, as tecnologias de pós-tratamento são necessárias, motivo pelo qual o RBS foi instalado em serie junto aos reatores UASB.

Durante o pós-tratamento dos ciclos operacionais foram testados, para o ensaio 1 e 2 um ciclo anaeróbio – aeróbio com igual duração onde o pressuposto era a acumulação de fosforo durante a reação anaeróbia, a nitrificação e consumo de fosforo durante a reação aeróbia, e desnitrificação durante o tempo de sedimentação.

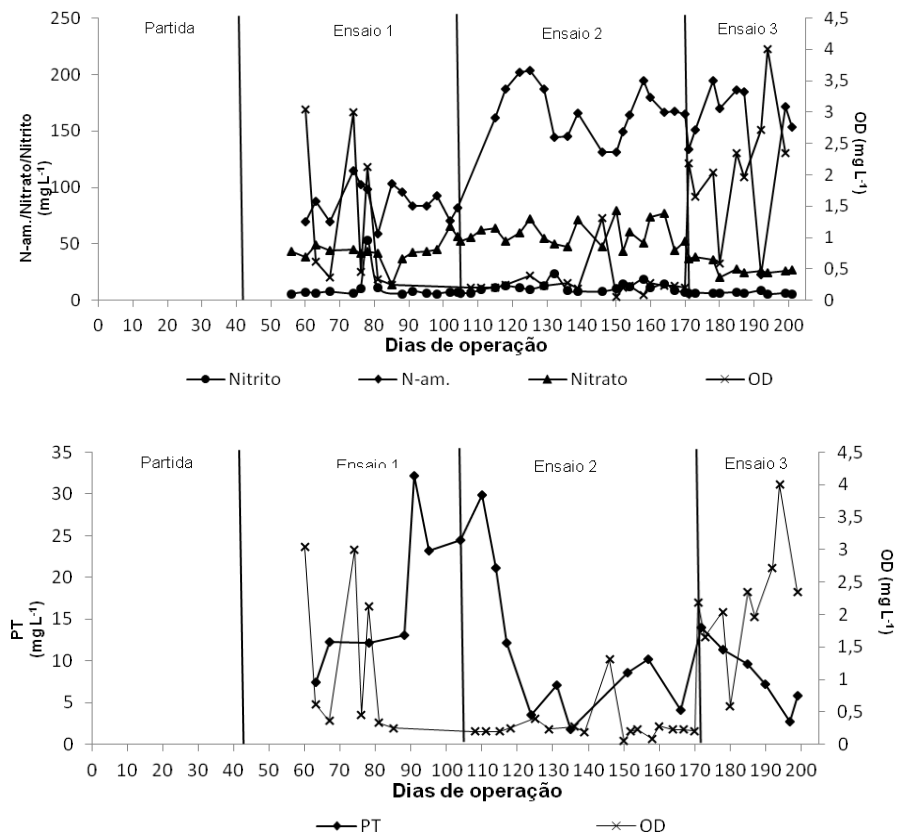
Enquanto para o ensaio 3 o ciclo anaeróbio – aeróbio foi mais curto (de 5 e 6 h respectivamente).

Os resultados observados foram remoções de PT de 4 a 10%, e concentrações no efluente de 8 a 18 mg L<sup>-1</sup>, que não diferenciaram significativamente. Embora com concentrações que não diferiram estatisticamente (Tabela 14 e 15) nos ensaios 1 e 3, a adição de fósforo e a mudança no ciclo do RBS permitiram evidenciar um consumo de 74 mg L<sup>-1</sup> no ensaio 3 que se apresentou muito maior comparado aos 31 mg L<sup>-1</sup> consumidos durante o ensaio 2, no qual um melhor condicionamento dos microrganismos acumuladores e consumidores de fosfato foi atingido mediante a correção nutricional das ARC afluentes. A concentração de PT no RBS foi bastante variável no tempo, e não foi influenciado pelo OD presente no meio líquido (Figura 15).

**TABELA 15.** Valores médios de oxigênio dissolvido (OD), nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrato, nitrito e fósforo total (PT) nos efluentes do reator em batelada sequencial (RBS).

Ensaio		OD	N-am.	NTK	Nitrato	Nitrito	PT
		(mg L <sup>-1</sup> )					
1	Média	1,3 <sup>b</sup>	87 <sup>b</sup>	119 <sup>a</sup>	43 <sup>a</sup>	11 <sup>a</sup>	18 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	90	17	53	25	115	50
2	Média	0,3 <sup>c</sup>	167 <sup>a</sup>	230 <sup>a</sup>	58 <sup>a</sup>	11 <sup>a</sup>	11 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	95	13	71	19	38	80
3	Média	2,2 <sup>a</sup>	152 <sup>a</sup>	200 <sup>a</sup>	29 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>
	c.v. (%)	38	32	11	20	13	47

Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente (Teste t, valor  $p < 0,05$ ). COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; N-am.: Nitrogênio Amoniacal; NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl; PT: Fósforo Total; C.V: Coeficiente de Variação.



**FIGURA 15.** Variação temporal do nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrito, nitrato, oxigênio dissolvido (OD) e fósforo total (PT) nos efluentes do RBS durante os ensaios 1, 2 e 3.



Embora as eficiências de remoção de PT no RBS não fossem altas, o pós-tratamento permitiu efluentes com concentrações remanescentes baixas.

Quando comparadas as remoções de fósforo com as obtidas por outros autores nos sistemas de pós-tratamento aeróbios, observamos eficiências de 10 e 20% superiores a filtros anaeróbios + wetland (FIA; DE MATOS; LUIZ, 2013) o que demonstrou a capacidade do sistema proposto, principalmente com suplementação do fósforo, no ensaio 3.

Para avaliar a remoção de nitrogênio no RBS, foi importante relacionar variáveis como o oxigênio dissolvido (OD), N-am., nitrito e nitrato (Tabela 15, Figura 15).

O objetivo final do RBS era a diminuição dos níveis de nitrogênio nas ARC mediante oxidação aeróbia, pelo qual a formação de nitrito e nitrato era desejada porque demonstraram uma atividade nitrificante ativa. Assim, concentrações de nitrito foram de 6 a 11 mg L<sup>-1</sup> e de nitrato de 43 a 58 mg L<sup>-1</sup> que aumentaram com a COV, e demonstraram reações de nitrificação no RBS (Tabela 15) que não mudaram significativamente com o ciclo operacional aplicado ainda se apresentando um tempo de reação aeróbia menor no ensaio 3. A nitrificação foi um fenômeno observado durante todo o experimento (Figura 15), mantendo-se de forma estável no tempo.

O oxigênio dissolvido (OD) quantificado depois da etapa de sedimentação foi de 2,2 mg L<sup>-1</sup>, indicando que foram maiores na etapa aeróbia, e possivelmente superiores aos necessários, segundo a literatura de 2 mg L<sup>-1</sup>, para permitir a nitrificação nas velocidades máximas (SURAMPALLI, 1997). Portanto o OD não foi um fator limitante para o metabolismo aeróbio no RBS.

A concentração de OD variou no tempo (Figura 15), e estas variações não refletiram na produção de nitrito e nitrato.

Quando comparada a desnitrificação mediante o consumo de nitrato para a formação de nitrogênio gasoso, em ambos os ciclos operacionais do RBS as altas concentrações remanescentes de OD durante as fases anóxicas e de sedimentação, poderiam inibir a atividade de enzimas redutase, responsáveis pela desnitrificação, onde as concentrações de OD de 0,3 a 1,5 mg L<sup>-1</sup> impedem a difusão do OD no floco de lodo ativado (THANS, 2008). Isto foi evidenciado por contrações de nitrato

entre 29 e 58 mg L<sup>-1</sup> nos efluentes dos diferentes ensaios, que adicionalmente se mostraram 1,5 vezes inferiores no ensaio 3 quando comparado com o ensaio 1, o qual evidencia um efeito positivo da adição de fósforo e inclusão da reação anóxica durante o último ensaio.

Não foram observados melhores resultados como consequência dos altos tempos de retenção celular (30 dias) necessário para as bactérias desnitrificantes, aspecto que poderia ter influenciado o arraste de lodos ocorrido no RBS durante todos os ensaios (Item 4.6).

Assim, a eficiência de remoção de NTK do sistema anaeróbio - aeróbio foi de 40 a 52%, e foram inferiores até 1,7 vezes que o wetland com afluente pré - tratado com aeração (ROSSMANN et al., 2012 e 2013), e 1,5 vezes melhores que filtros anaeróbios combinados com wetland (FIA; DE MATOS; LUIZ, 2013). Porém, foi importante ressaltar, que o principal responsável pela remoção do nitrogênio foi os reatores UASB, mas não o pós-tratamento com RBS.

Quando comparados os dois ciclos operacionais do RBS na nitrificação e desnitrificação, não foi observado diferenças significativas na produção de nitrito e nitrato, e na concentração remanescente de PT dos efluentes.

O processo de nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo não foram conduzidas adequadamente afim de permitir a diminuição do N-am., NTK e PT nos efluentes, atendendo a legislação brasileira, sendo necessário melhorar a relação C:N e a difusão do OD no RBS, para obter melhores resultados. O limite para PT é de 0,15 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA, 2005) e para N-am. é de 20 mg L<sup>-1</sup>. Estes resultados não impossibilitaram o reuso do efluente em outras aplicações agrícolas.

#### **4.9. Potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na)**

##### **4.9.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS na remoção de potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na)**

Assim como o nitrogênio e o fósforo, alguns elementos inorgânicos como potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na) podem ser importantes para a digestão anaeróbia. Assim, suas concentrações nos afluentes e efluentes, como as

eficiências de remoção foram avaliadas durante os diferentes ensaios (Tabela 16). Foram observados valores superiores destes elementos nos afluentes com o aumento na COV, em consequência das características dos substratos. Para o K as concentrações dos afluentes foram significativamente iguais.

**TABELA 16.** Valores médios e remoção de K, Ca, Mg e Na nos reatores UASB em dois estágios seguidos de RBS.

Ensaio		R1		R1+R2		R1+R2+RBS			
		Afluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	
K	1	Média	12,9 <sup>A</sup>	6,1 <sup>a</sup>	12,0 <sup>ab</sup>	0,0 <sup>A</sup>	12,9 <sup>A</sup>	2,4 <sup>a</sup>	12,6 <sup>ac</sup>
		c.v. (%)	13	160	5	1052	10	444	20
	2	Média	18,8 <sup>A</sup>	-	20,2 <sup>a</sup>	9,8 <sup>A</sup>	16,9 <sup>A</sup>	9,8 <sup>a</sup>	18,8 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	39	-	40	252	45	684	41
	3	Média	9,6 <sup>A</sup>	6,4 <sup>a</sup>	8,6 <sup>b</sup>	5,3 <sup>A</sup>	8,6 <sup>A</sup>	10,6 <sup>a</sup>	8,1 <sup>bc</sup>
		c.v. (%)	24	373	16	400	12	235	12
Ca	1	Média	229,4 <sup>B</sup>	44,6 <sup>a</sup>	113,8 <sup>a</sup>	41,1 <sup>A</sup>	124,0 <sup>A</sup>	41,1 <sup>a</sup>	110 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	28	53	20	43	11	68	50
	2	Média	449,8 <sup>A</sup>	53,1 <sup>a</sup>	180 <sup>a</sup>	48,5 <sup>A</sup>	205,0 <sup>A</sup>	48,5 <sup>a</sup>	137,0 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	35	52	36	48	38	30	44
	3	Média	430,2 <sup>A</sup>	62,6 <sup>a</sup>	131,2 <sup>a</sup>	48,5 <sup>A</sup>	180,0 <sup>A</sup>	61,3 <sup>a</sup>	131,0 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	48	26	18	60	32	32	22
Mg	1	Média	21,3 <sup>B</sup>	17,9 <sup>a</sup>	16,8 <sup>b</sup>	14,3 <sup>A</sup>	17,3 <sup>B</sup>	14,3 <sup>a</sup>	16,7 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	26	115	21	154	16	115	29
	2	Média	52,2 <sup>A</sup>	11,5 <sup>a</sup>	42,2 <sup>a</sup>	22,1 <sup>A</sup>	38,7 <sup>A</sup>	22,1 <sup>a</sup>	39,1 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	68	277	22	93	25	110	16
	3	Média	48,9 <sup>A</sup>	20,0 <sup>a</sup>	37,9 <sup>a</sup>	11,5 <sup>A</sup>	41,6 <sup>B</sup>	13,4 <sup>a</sup>	41,2 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	13	107	17	230	17	147	14
Na	1	Média	100,5 <sup>A</sup>	0,2 <sup>a</sup>	100,2 <sup>a</sup>	-	100,8 <sup>A</sup>	-	100,7 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	2	1222	4	-	3	-	5
	2	Média	34,5 <sup>B</sup>	-	35,9 <sup>b</sup>	8,3	32,5 <sup>B</sup>	8,3 <sup>a</sup>	32,9 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	68	-	75	135	79	163	80
	3	Média	31,2 <sup>B</sup>	-	31,4 <sup>b</sup>	-	32,9 <sup>B</sup>	-	32,9 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	6	-	9	-	6	-	5

Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente para R1 (t), R2 (T) e RBS (t) e afluente (I) (Teste t, valor p<0,05). COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; K: Potássio; Ca: Cálcio; Mg; Magnésio; Na: Sódio; C.V: Coeficiente de Variação.

Com relação ao K, observaram-se concentrações estáveis em todos os reatores, de 8 a 18 mg L<sup>-1</sup>, e foram observadas remoções deste elemento entre 2,4 e 10,6%, sendo a máxima no ensaio 3. A concentração de K é uma preocupação para este resíduo, pois são encontradas altas concentrações nas ARC e podem causar um desbalce na microbiota anaeróbia, em relação a outros nutrientes (BORGUES; PEREIRA; MATOS, 2009). Nas ARC descritas neste trabalho, a concentração de K foi menor que a relatada por Guardia-puebla et al. (2014) ou Selvamurugan, Doraisamy e Maheswari (2010), com valores de 234 mg L<sup>-1</sup> e de 20 a 40 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Também foram muito inferiores a 400 mg K L<sup>-1</sup>, referenciada como inibitória para a digestão anaeróbia (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Com relação ao Ca, este foi o elemento com maiores concentrações, com valores entre 229 e 449 mg L<sup>-1</sup>. Suas remoções foram superiores no R1, ensaio 3, com remoção máxima de 63%, não diferindo significativamente entre os ensaios, mas indicando um efeito positivo da adição de fósforo sobre este elemento. As altas concentrações de Ca nas ARC foram consequência da adição de cal hidratada para o ajuste do pH, e permanecendo na faixa 150 a 300 mg L<sup>-1</sup> ideal para a granulação de lodos (YU et al., 2001 citado por BRUNO, 2011a).

Quando comparadas as remoções de Ca com as relatadas por outros autores, estas foram inferiores as observadas por Bruno (2011a) e Bruno (2011b) de 96 e 56% em reatores UASB dois estágios e reatores anaeróbios horizontais, respectivamente. Guariz (2014), não observou remoção de Ca.

A presença de Ca nos sistemas anaeróbios é importante, já que é essencial para o crescimento dos micro-organismos metanogênicos e para formação de grânulos que permitem a retenção de biomassa celular (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Embora que altas concentrações, não são desejadas, afim de evitar um efeito inibitóri, que pode diminuir a atividade metanogênica específica (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). A inibição por Ca ocorre para valores de 2500 a 4000 mg L<sup>-1</sup> (JACKSON-MOSS et al., 1989), e esses valores não foram atingidos neste trabalho.

Para Mg, as remoções foram baixas, de 11 a 20% e não foram observadas diferenças entre ensaios, o que possibilitou efluentes com concentrações entre 17 e 41 mg L<sup>-1</sup> para reatores UASB dois estágios. Essas eficiências de remoção foram

inferiores as observadas por Bruno (2011b), de 14 a 54%, e Bruno (2011a), que obtiveram máximas de 76 e 36%.

Altos níveis de Mg são importantes para a produção de biogás, já que arqueias como *Methanosarcina thermophila* precisam de concentrações superiores a  $720 \text{ mg Mg}^{2+} \text{ L}^{-1}$  quando predominam nos reatores UASB (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Com respeito ao Na, as concentrações se mantiveram constantes ao longo do sistema anaeróbio, de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  no ensaio 1 e de  $33 \text{ mg L}^{-1}$  no ensaio 2 e 3, e não foram observadas remoções. Uma concentração significativamente alta, no ensaio 1, podem ser oriundas do inoculo utilizado na partida do reator, onde foi utilizado lodo proveniente de reatores UASB que trataram águas residuárias de suinocultura. O Na é importante no crescimento microbiano, essencialmente para as metanogênicas na formação de trifosfato adenosina e oxidação de NADH (DIMROTH; THOMER, 1989). Porém, altas concentrações, acima de  $3500 \text{ mg L}^{-1}$  não são desejadas, pois pode causar inibição da metanogênese (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008) e inviabilizar o reuso dos efluentes na fertirrigação (BRUNO, 2011a).

#### **4.10. Ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu)**

##### **4.10.1. Desempenho do reator UASB em dois estágios e do RBS na remoção de ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu)**

Além do Mg, Ca, K e Na que são compostos que interferem na digestão anaeróbia, o ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu), também são considerados micronutrientes essenciais para as células microbianas em pequenas quantidades, pelo qual sua presença nos reatores anaeróbios também foi avaliada (Tabela 17).

**TABELA 17.** Valores médios e remoção de Fe, Zn, Cu e Mn nos reatores UASB em dois estágios seguidos do RBS.

Ensaio		R1		R1+R2		R1+R2+RBS			
		Afluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	
Fe	1	Média	2,5 <sup>C</sup>	26,0 <sup>a</sup>	1,3 <sup>b</sup>	72,2 <sup>A</sup>	0,6 <sup>B</sup>	72,2 <sup>a</sup>	1,0 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	38	268	61	38	78	82	69
	2	Média	5,2 <sup>B</sup>	55,9 <sup>a</sup>	1,8 <sup>b</sup>	62,3 <sup>A</sup>	1,3 <sup>B</sup>	62,3 <sup>a</sup>	1,9 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	62	35	35	32	16	59	26
	3	Média	18,5 <sup>A</sup>	18,1 <sup>a</sup>	13,9 <sup>a</sup>	13,2 <sup>A</sup>	14,7 <sup>A</sup>	12,6 <sup>a</sup>	15 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	28	145	12	220	14	192	7
Zn	1	Média	15,6 <sup>A</sup>	19,2 <sup>a</sup>	12,6 <sup>a</sup>	13,5 <sup>A</sup>	10,5 <sup>A</sup>	13,5 <sup>a</sup>	13,5 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	47	1338	35	401	23	1114	20
	2	Média	236,3 <sup>A</sup>	40,2 <sup>a</sup>	141,8 <sup>a</sup>	35,1 <sup>A</sup>	153,4	81,0 <sup>a</sup>	44,7 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	141	259	276	281	194	254	40
	3	Média	15,6 <sup>A</sup>	-	16,8 <sup>a</sup>	2,4 <sup>A</sup>	15,2 <sup>A</sup>	-	27,1 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	4	-	24	241	3	-	93
Cu	1	Média	0,066 <sup>B</sup>	-	0,200 <sup>b</sup>	100,0 <sup>A</sup>	0,000	-	0,025 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	71	-	96	0	0	-	177
	2	Média	0,130 <sup>B</sup>	54,0 <sup>a</sup>	0,061 <sup>b</sup>	98,4 <sup>A</sup>	0,002	98,4	0,011 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	44	66	88	4	282	12	154
	3	Média	3,3 <sup>A</sup>	9,7 <sup>a</sup>	2,9 <sup>a</sup>	-	3,1 <sup>A</sup>	-	3,5 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	28	24	32	-	20	-	24
Mn	1	Média	21,3 <sup>B</sup>	17,9 <sup>a</sup>	16,8 <sup>b</sup>	14,3 <sup>A</sup>	17,3 <sup>B</sup>	14,3 <sup>a</sup>	16,7 <sup>b</sup>
		c.v. (%)	27	115	21	154	16	115	28
	2	Média	52,2 <sup>A</sup>	11,5 <sup>a</sup>	42,2 <sup>a</sup>	22,1 <sup>A</sup>	38,7 <sup>A</sup>	22,1 <sup>a</sup>	39,1 <sup>a</sup>
		c.v. (%)	28	277	21	93	25	110	16
	3	Média	0,06 <sup>C</sup>	11,1 <sup>a</sup>	0,05 <sup>c</sup>	11,1 <sup>A</sup>	0,05 <sup>C</sup>	16,6 <sup>a</sup>	0,05 <sup>c</sup>
		c.v. (%)	20	141	17	141	17	152	28

Letras diferentes representam diferença significativa estatisticamente para R1 (t), R2 (T) e RBS (t) e afluente (I) (Teste t, valor p<0,05). COV: Carga Orgânica Volumétrica; DQO: Demanda Química de Oxigênio; Fe: Ferro; Zn: Zinco; Cu: Cobre; Mn: Manganês; C.V: Coeficiente de Variação.

Estes elementos se encontraram nos afluentes, e as concentrações aumentaram com a COV, sendo aproximadamente o dobro no ensaio 2, comparado com o ensaio 1, com exceção do Zn que foi 15 vezes maior no ensaio 1. Esta alta concentração de Zn pode ter origem no inoculo, que era proveniente de reatores UASB que trataram águas residuárias de suinocultura.

O Fe e Cu se apresentaram particularmente altos nos afluentes do ensaio 3, possivelmente como consequência das variações inerentes ao substrato simulado.

Com relação ao Fe, suas remoções foram de 62 a 72% nos ensaios 1 e 2 e permitiram efluentes com concentrações de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , consideradas satisfatórias. Este resultado pode se relacionar com os obtidos para PT, já que este composto pode precipitar ao reagir com fósforo ou pode ser absorvido por micro-organismos, possibilitando a remoção por precipitação no lodo (VYMAZAL, 2007). Embora para o ensaio 3 a remoção de Fe foi somente do 12,6%, possivelmente como consequência de um estado de instabilidade precedente a este experimento (item 4.11).

Embora, com remoções positivas no sistema, outros sistemas anaeróbios superaram estas eficiências, como BRUNO (2011a); BRUNO, (2011b); GUARIZ, (2014) que observaram de 72 a 93% de remoção de Fe.

Com relação a Zn, foram obtidas remoções máximas de 81% no ensaio 2, enquanto para o ensaio 1 a concentração permaneceu aproximada entre afluente e efluente, e aumentaram no efluente do ensaio 3. A presença de maiores concentrações de Zn no efluente do ensaio 3 pode ser consequência de arraste de lodo, ao ser um elemento retido pela biomassa anaeróbia.

Para Cu se observaram remoções entre 98 e 100% no R2, que permitiram efluentes com concentrações desprezíveis para este elemento. Este resultado foi satisfatório, quando comparado com 91% obtido por GUARIZ (2014), de 60% por BRUNO (2011a) e de 62% obtido por BRUNO (2011b). Maiores eficiências de remoção podem ser consequência de afluentes para o ensaio 1 e 2 com concentrações inferiores de Cu, que estiveram entre  $0,06$  e  $0,13 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo entre 1,9 e 43 vezes menor que o obtido pelos autores descritos anteriormente. A retenção do Cu no lodo pode ter ocorrido, permitindo assim altas remoções deste componente do afluente. Embora para o ensaio 3, as concentrações de Cu no

efluente foram de  $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ , mostrando que estes mecanismos de retenção de metais não aconteceram durante este ensaio.

Para Mn as remoções foram no máximo 22%. Estes resultados foram inferiores aos observados por BRUNO (2011a), BRUNO (2011b) e GUARIZ (2014) de 53, 73 e 51%, respectivamente.

Para concluir o R1 foi o principal responsável pela remoção de elementos inorgânicos nos reatores UASB dois estágios, possivelmente pela precipitação, por exemplo, para a formação de estroviita e vivianita, além de fosfato bicálcico, principalmente com Ca, Fe e Mg (OLIVEIRA, 1997). Similarmente, os resultados para o sistema anaeróbio foram inferiores aos relatados por outros autores, e pode ser explicado pela operação com TDHs, de 2 e 2,6 vezes menores (BRUNO, 2011a; GUARIZ; 2014). Os valores superiores a 15, 1 e  $5 \text{ mg L}^{-1}$  para Fe, Mn e Zn, exigidas como padrão de lançamento de efluentes (CONAMA, 2005) fizeram necessário o pós-tratamento aeróbio das ARC para permitir o polimento final.

O sistema de pós-tratamento proposto nesta pesquisa, favoreceu a remoção de 45,9% de Zn, e não foram observadas remoções ou as remoções foram muito baixas para Ca, Mg, Na, Fe, Cu e Mn. A biomassa que possivelmente não granulou no RBS, não permitiu a bioadsorção e a bioacumulação de metais pesados, onde os metais entram em sítios funcionais de biomassa ou são captados para a degradação enzimática, acumulação intracelular e bioprecipitação (HAWARI; MULLIGAN, 2007).

A hipótese de toxicidade não se pode descartar, pois o RBS foi o último estágio do sistema anaeróbio-aeróbio, e pode ter recebido compostos remanescentes que se acumularam em concentrações potencialmente tóxicas, dependendo das formas químicas, pH, potencial redox entre outros (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Bruno (2011a) conseguiu aumentar de 10 a 41% a remoção de Fe, Zn, Cu, Mn, Ca, Mg, Na e K utilizando o reator RBS. O lodo do RBS utilizado por este autor possuía concentrações de ST entre 35 e  $0,11 \text{ g L}^{-1}$  e SV entre 29 e  $0,12 \text{ g L}^{-1}$  e era granulado, o que pode ter contribuído para estas remoções.



#### 4.11. Ajuste de modelo linear múltiplo e desenho de superfície de resposta

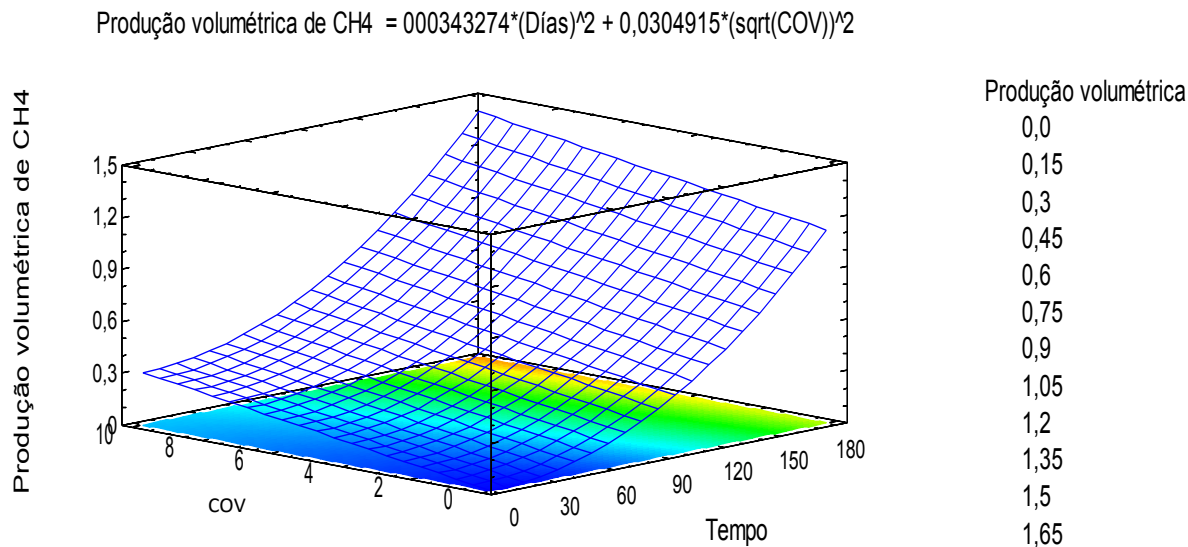
Tendo em vista o desempenho satisfatório dos reatores anaeróbios em relação à produção de metano e remoção de DQO sob condições estáveis, foi avaliada a correlação múltipla entre essas variáveis (Tabela 18). Observando o benefício econômico e a facilidade de operação que significa a utilização de uma ARC sem correção nutricional, as informações dos ensaios 1 e 2 sem suplementação de fósforo foram utilizadas para este ajuste. Igualmente o R2 não foi considerado, por causa da baixa produção de biogás e eficiências de remoção de matéria orgânica.

**TABELA 18.** Modelos e indicadores de correlação entre as variáveis de operação do R1 do sistema UASB.

Equação	Variáveis relacionadas	Modelo	r <sup>2</sup>
1	Dias de operação (x) & Produção Volumétrica de CH <sub>4</sub> (y)	$y = (0,0728415*\sqrt{x})^2$	97,02
2	COV (y) & Dias de operação (x)	$y = (0,205412*\sqrt{x})^2$	97,13
3	Produção volumétrica de CH <sub>4</sub> (y) & COV (x)	$y = (0,343754*\sqrt{x})^2$	93,87
4	%CH <sub>4</sub> (y) & Produção volumétrica de CH <sub>4</sub> (x)	$y = \sqrt{7746,26*\sqrt{x}}$	93,56
5	Produção volumétrica de CH <sub>4</sub> (z), COV (x) y dias de operação (y)	$z = 0,0000343274*(X)^2 + 0,0304915*(\sqrt{Y})^2$	97,02

COV: Carga Orgânica Volumétrica.

As variáveis mais estreitamente relacionadas segundo o r<sup>2</sup> foram COV, produção volumétrica de metano e dias de operação (Tabela 18), portanto, foram selecionados para a calibração do modelo. A equação (5) descreve a relação entre ditas variáveis, e sua distribuição pode ser vista na Figura 16. Este modelo foi apoiado por valores p inferiores a 0,05 no ANOVA e um coeficiente de determinação para o modelo que explica 84% da variabilidade na produção volumétrica de metano em função do tempo e COV.



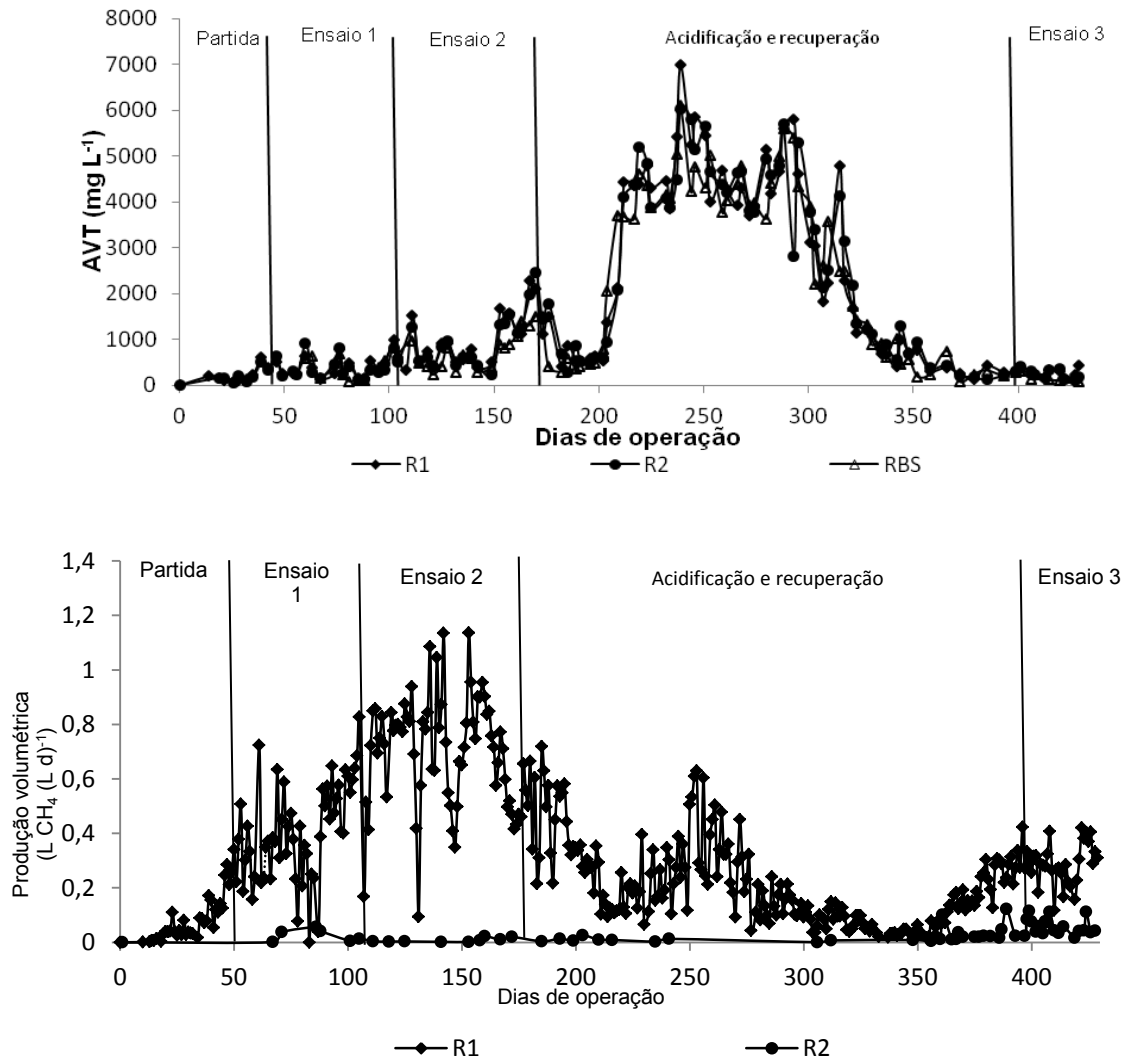
**FIGURA 16.** Superfície de resposta para a Produção volumétrica de CH<sub>4</sub> (L CH<sub>4</sub> (L d)<sup>-1</sup>), influenciada pelas variáveis carga orgânica volumétrica (COV: (g (L d)<sup>-1</sup>)) e tempo (dias de operação).

A relação direta entre a produção volumétrica de metano e COV também foi observado por Jung et al. (2012), embora quando estes autores aplicaram COV de 8 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> houve uma queda drástica na produção volumétrica de metano, eficiência de remoção e porcentagem de metano no biogás. Estas diferenças indicam que deve-se continuar a operação dos reatores até uma COV que possibilite maximizar o aproveitamento da ARC sob as condições experimentais abordadas. No entanto, a abordagem matemática mediante o ajuste de uma superfície de resposta, se apresentou como uma metodologia vantajosa neste estudo, que permite a rápida investigação da influência da COV e dias de operação sob a produção de metano; perspectiva pouco discutida em sistemas de tratamento com ARC.

#### 4.12. Choque de carga: Acidificação e recuperação dos reatores biológicos

Uma resposta satisfatória dos reatores biológicos para a geração de efluentes e energia levaram a operar os reatores durante os ensaios 1, 2 e 3 sobre condições ambientais favoráveis. Embora, após 202 dias de operação dos reatores UASB em série seguidos do RBS foi observado o aumento nos AVT e diminuição na produção volumétrica de metano (Figura 17). Isto ocorreu em virtude do choque ácido gerado pela adição de ARC não neutralizada, que levou a instabilidade dos reatores Isto

confirma a dificuldade em operar reatores biológicos com substratos ácidos, como as ARC, caracterizadas pela sua rápida biodegradabilidade.



**Figura 17.** Variação temporal dos ácidos voláteis totais (AVT) e produção volumétrica de metano durante as etapas de acidificação e recuperação dos reatores biológicos.

A acidificação foi potencializada no início da safra com o uso do afluente coletado nas fazendas produtoras de café. No final do ensaio 1 a AP era de aproximadamente  $900 \text{ mg L}^{-1}$ , e iniciou-se o ensaio com COV de  $9,0 \text{ gDQO (g L)}^{-1}$  e DQO de  $25000 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ , diluindo o resíduo bruto coletado.

O aumento da COV foi desfavorável, elevando as concentrações de AVT a valores que atingiram os  $6998 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta condição foi considerada extrema e refletiu-se na acidificação dos reatores, já que valores superiores a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  têm

sido relatados como limitantes para a produção de metano (DINSDALE et al., 1996). Adicionalmente, pesquisas anteriores mostraram que as ARC coletadas nas fazendas podem apresentar compostos tóxicos ou levar a novas fases de adaptação dos lodos aos substratos, afetando finalmente o desempenho da digestão anaeróbia (GUARIZ, 2014).

Essa acumulação de AVT provavelmente inibiu as arqueias metanogênicas, cessando a produção de metano aos 340 dias de operação (Figura 17) e afetando negativamente a remoção dos elementos inorgânicos (Tabela 19), ao aumentar as concentrações de Ca, Na, Fe, Zn e Mn nos efluentes entre os dias 218 a 332 de operação dos reatores. Nesta fase de acidificação, somente o K e Mg foram removidos no processo, com máxima remoção de 16 e 29% respectivamente.

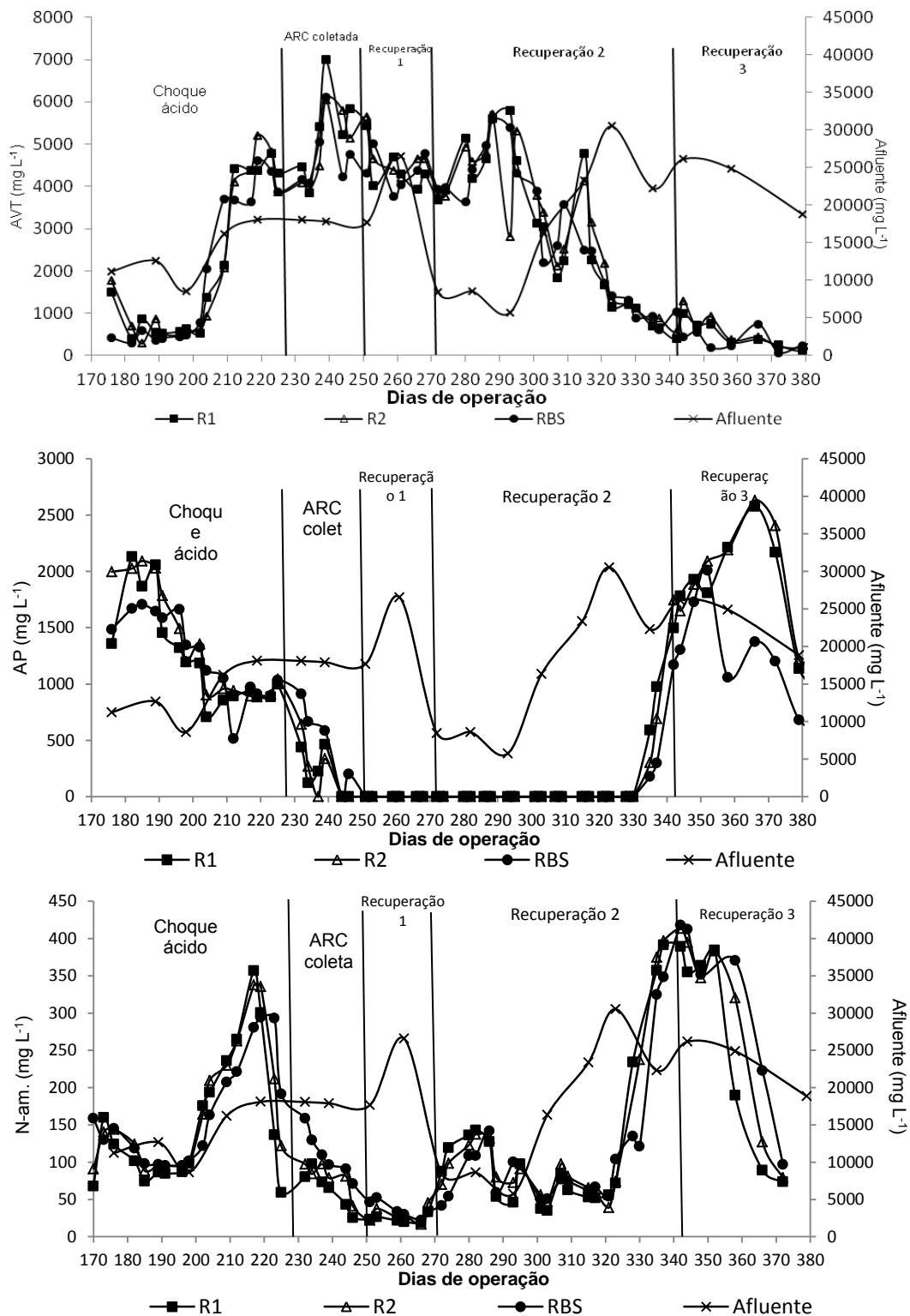
**TABELA 19.** Valores médios de K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn nos afluentes e efluentes dos reatores UASB em dois estágios seguidos do RBS durante as etapas de acidificação e recuperação dos reatores biológicos.

		<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>
		<b>mg L<sup>-1</sup></b>							
<b>Acidificação</b>	Afluente	20,7	603,6	68,3	27,9	4,6	4,5	0,9	1,9
	c.v. (%)	68	49	55	53	161	126	185	77
	Efluente	17,3	773,1	48,3	28,2	6,2	39,1	0,9	2,1
	c.v. (%)	76	30	44	45,1	183	248	191	73
<b>Recuperação</b>	Afluente	6,9	165,6	18,8	39,4	13,7	15	3,7	0
	c.v. (%)	20	64	20	21	9	0	0	33
	Efluente	7,7	85,6	18,8	54,4	14,4	15	3,7	0,1
	c.v. (%)	6	33	13	19	4	0	0	20

K. Potássio; Ca: Cálcio; Mg: Magnésio; Na: Sódio; Fe: Ferro; Zn: Zinco; Cu: Cobre; Mn: Manganês; C.V: Coeficiente de Variação.

Objetivando recuperar a microbiota e continuar esta pesquisa, várias estratégias de recuperação dos reatores biológicos foram iniciadas (Figura 18).

Inicialmente, o pH das ARC foi ajustado para valores entre 7,6 e 7,8 com o objetivo de permitir maior presença de alcalinidade no meio para a neutralização dos AVT (Recuperação 1), porém não foi eficiente, pois as concentrações de AP e a amonificação mantiveram-se baixas, evitando o restabelecimento do sistema a condições favoráveis.



**Figura 18.** Variação temporal dos ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade parcial (AP), nitrogênio amoniacal (N-am.) e concentração de substrato (afluente) durante as etapas de acidificação e recuperação dos reatores biológicos.

Por isso, se optou pela diminuição da concentração das ARC afluente para valores de  $1020 \text{ mg DQO L}^{-1}$  (Recuperação 2). Esta estratégia permitiu uma melhor resposta, conduzindo ao consumo dos AVT acumulados nos diferentes reatores, e proporcionando o aumento da AP e concentrações de N-am. após 320 dias de operação do sistema anaeróbio – aeróbio. Embora os AVT continuaram acima de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ , motivo pelo qual iniciou-se a recuperação 3, que consistiu na mistura das ARC com efluente de reator anaeróbio horizontal tratando águas residuárias de suinocultura, na proporção de 50% ARC e 50% efluente de suinocultura (ARS), aos 332 dias de operação.

Esta condição foi a que permitiu a recuperação dos reatores UASB em série, pois os efluentes dos reatores anaeróbios horizontais contribuíram para o aumento na AP e N-am. para valores próximos a  $2031 \text{ mg L}^{-1}$  e  $418 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Com concentrações maiores de AP, a mistura foi reduzida a 40% ARS : 60% ARC aos 351 dias de operação dos reatores anaeróbios, e posteriormente 30% ARS : 70% ARC aos 366 dias e 10% ARS : 90% ARC aos 371 dias, até se iniciar a alimentação com 100% de ARC aos 374 dias de operação dos reatores UASB em série. Conjuntamente a obtenção de ARC coletada no sítio foi finalizada com o término da safra do café, aos 368 dias de operação.

Desta maneira, os AVT diminuíram a níveis entre  $1200 \text{ mg L}^{-1}$  no início da mistura para  $73 \text{ mg L}^{-1}$  para uma relação de 10% ARS:90% ARC, e conseqüentemente houve produção de alcalinidade, que passou de 0 para  $2631 \text{ mg L}^{-1}$ . O sistema apresentou uma resposta variável quanto à remoção dos elementos inorgânicos (Na, Fe, Mn e K), com concentrações nos efluentes superiores as observadas nos afluentes. Diante disso, optou-se por estratégias de condicionamento da microbiota para o ensaio 3 através da adição de fósforo. Esta suplementação de fósforo teve como objetivo induzir uma melhor resposta dos reatores para remoção e sedimentação destes compostos inorgânicos, como foi observado nos itens 4.9.1 e 4.9.2.

Embora, os resultados desta fase ácida não foram satisfatórios quanto à remoção de material orgânico e produção de metano, permitiu-nos demonstrar a possibilidade de recuperação de reatores biológicos acidificados, processo comumente observado na digestão anaeróbia com substratos de difícil degradação,

além de alertar as futuras pesquisas a necessidade de aprimorar outras variáveis de controle do processo (TDH, inibição biológica, compostos recalcitrantes, entre outros) quando aplicadas altas COV, a fim de evitar produção de maiores concentrações de AVT com o aumento da concentração das ARC, que naturalmente levam a acidificação dos sistemas.

## V. CONCLUSÕES

O reator UASB em dois estágios seguido de pós-tratamento com RBS permite melhorar a qualidade das ARC mediante a diminuição de 64 a 94% da DQO, de 70 a 94% da concentração de fenóis, de 40 a 82% de nitrogênio e fósforo, e de 13 a 100% para Fe, Na, Ca, Mn, Mg, K, Cu e Zn; e obtendo uma conversão de até 50% da matéria orgânica em metano. Para isto, o TDH de 90 h foi aplicado, melhorando tecnologicamente o sistema, quando comparado à outros sistemas UASB dois estágios operando com ARC, permitindo o aumento do volume de resíduo tratado.

O sistema anaeróbio – aeróbio respondeu de forma estável diante do aumento da COV de 3 para 6 g DQO (L d)<sup>-1</sup> permitindo o aumento na produção volumétrica de metano de 0,4 para 0,7 L CH<sub>4</sub> (L d)<sup>-1</sup>, com remoções estáveis de matéria orgânica, macronutrientes, fenóis e elementos inorgânicos.

A correção nutricional das ARC mediante suplementação de fósforo somente teve um efeito positivo significativo na remoção de fenóis, embora potencializou melhorias no desempenho para a produção específica de metano, remoção biológica de fósforo e desnitrificação no R2 e RBS.

O reator RBS operado com adição de fósforo e ciclos operacionais que incluíram a fase anóxica, permitiram concentrações de PT e nitrito inferiores, embora ambos os ciclos permitiram eficiências de remoção de fosforo e nitrogênio similares.

A mistura de ARC com efluentes de reatores tratando águas de suinocultura é uma estratégia eficiente de recuperação de reatores biológicos acidificados, que permite a recuperação da produção de metano e o consumo de AVT acumulados.



## VI. REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WPCF. **Standart methods for the examination of water and applications**. Technomic Publishing, AG, Basel, Switzerland, 1995.

BEYENE, A.; YEMANE, D.; ADDIS, T.; ASSAYIE, A. A.; TRIEST, L. Experimental evaluation of anaerobic digestion for coffee wastewater treatment and its biomethane recovery potential. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 1881-1886, 2014.

BLACKALL, L. L.; CROCETTI, G. R.; SAUNDERS, A. M.; BOND, P. L. A review and update of the microbiology of enhanced biological phosphorus removal in wastewater treatment plants. **Antonie Van Leeuwenhoek**, v. 81, n. 1-4, p. 681-691, 2002.

BONILLA, V. A. **Aproveitamento dos resíduos do processamento semi-seco do café para a produção de compostos de valor agregado**. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

BORGES, A. C.; PEREIRA, P. A.; MATOS, A. T. Partida de um reator anaeróbio horizontal para tratamento de efluentes do processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, v. 29, n. 4, p. 661-669, 2009.

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

BRASIL.. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA no 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário. 2006.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. A. de. Performance of UASB reactors in two stages followed by post-treatment with activated sludge in wastewater batch of wet-processed coffee. **Engenharia Agrícola**, v. 33, n. 4, p. 808-819, 2013.

BRUNO, M. **Reatores UASB em dois estágios seguidos de lodos ativados em batelada para o tratamento de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011a.

BRUNO, N. **Desempenho de reatores anaeróbios horizontais com manta de lodo e de leito fixo, em série, tratando águas residuárias do beneficiamento do café por via úmida**. Tese (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011b.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, RA de. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**, v. 28, n. 2, p. 364-37, 2008.

CAICEDO, P. V.; RAHMAN, K. Z.; KUSCHK, P.; BLUMBERG, M.; PASCHKE, A.; JANZEN, W.; SCHÜÜRMAN, G. Comparison of heavy metal content in two sludge drying reed beds of different age. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 48-55, 2015.

CALLADO, N. H.; FORESTI, E. Removal of organic carbon, nitrogen and phosphorus in sequential batch reactors integrating the aerobic/anaerobic processes. **Water Science and Technology**, Kiddingtong, v. 44, n. 4, p. 263–270, 2001.

CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B.; YENIGUN, O. Community changes during start-up in methanogenic bioreactors exposed to increasing levels of ammonia. **Environmental technology**, v. 26, n. 1, p. 85-91, 2005.

CAMARILLO, R.; RINCÓN, J. Effect of inhibitory compounds on the two-phase anaerobic digestion performance of diluted wastewaters from the alimentary industry. **Chemical Engineering Journal**, v. 193, p. 68-76, 2012.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L Anaerobic digestion of wastewater from coffee and chemical analysis of biogas produced using gas chromatography: quantification of methane, and potential energy gas exchanger= Digestão anaeróbia da água residuária do café e análise química do biogás.. 2013.

CAMPOS, C. M.; PRADO, A. C.; PEREIRA, E. L. Caraterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Biocience Journal**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, ago. 2010.

CARRILLO, L. **Energía de biomasa**. S.S. Jujuy: el autor, 82 p, 2004.

CAVALCANTI, P. F. F.; MEDEIROS, E. J. S.; SILVA, J. K. M.; VAN HAANDEL, A. Excess sludge discharge frequency for UASB reactors. **Water science and technology**, v. 40, n. 8, p. 211-219, 1999.

CHAN, Y.I.; CHONG, M.F.,; LAW, C.L; HASSELL D.G. A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.1–18, 2009.

CHEN, Y; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira: café. v. 1, n. 3 (2014) – Brasília : Conab, 2014- v. Trimestral. Disponível em < <http://www.conab.gov.br> >. Acessado em 20 de janeiro de 2014.

DE MES, T. Z. D.; STAMS, A. J. M.; REITH, J. H.; ZEEMAN, G. Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. **Bio-methane & Bio-hydrogen**, 2003.

DIAS, D. R.; VALENCIA, R.; ZAMBRANO, D. A.; LÓPEZ-NÚÑEZ, J. C. Management and utilization of wastes from coffee processing In: SCHWAN, R. F.; FLEET, G. H. (Org) . **Cocoa and coffee fermentations**. Boca Raton: CRC Taylor & Francis. Cap. 15, p. 376-382. 2014.

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

DIMROTH, P.; THOMER, A. A primary respiratory Na<sup>+</sup> pump of an anaerobic bacterium: the Na<sup>+</sup>-dependent NADH: quinone oxidoreductase of *Klebsiella pneumoniae*. **Archives of microbiology**, v. 151, n. 5, p. 439-444, 1989.

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

FERREIRA, J.S.; MONTENEGRO C.M.C. Capacidade da lagoa de estabilização, integrante de um sistema piloto, na remoção da carga orgânica da água residuária do processamento do café por via úmida. **Ciência e agrotecnologia**, v.34, n. 6, p. 1536-1542, 2010.

FIA, R; DE MATOS. A. T.; LUIZ, F. R. F. **Biological systems combined for the treatment of coffee processing wastewater: II - Removal of nutrients and phenolic compounds**. Acta Scientiarum. Technology Maringá, 2013, v 35, pp 451-456. 2013.

FIA, F. R.; MATOS, A. T.; BORGES, A. C.; FIA, R.; CECON, P. R. Treatment of wastewater from coffee bean processing in anaerobic fixed bed reactors with different support materials: performance and kinetic modeling. **Journal of environmental management**, v. 108, p. 14-21, 2012.

FIA, R.; MATOS, A. T.; LAMBERT, T. F.; FIA, F. R. L.; MATOS, M. P. Tratamento das águas do processamento dos frutos do cafeeiro em filtro anaeróbio seguido por sistema alagado construído: ii - remoção de nutrientes e compostos fenólicos. Revista **Engenharia Agrícola. Jaboticabal**, v. 30, n. 6, p. 1203-1213, 2010.

FIA, R; MATOS, A. T.; LUIZ, F. A. R.; PEREIRA, P. D. A. Coeficientes de degradação da matéria orgânica de água residuária da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro em condições anóxica e aeróbia. **Engenharia na agricultura**, v. 15, n. 1, p. 45-54, 2007.

GARCIA, J. L.; PATEL, B. K.; OLLIVIER, B. Taxonomic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic Archaea. **Anaerobe**, v. 6, n. 4, p. 205-226, 2000.

GERARDI, M.H. **The microbiology of anaerobic digester**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.

GONÇALVES, R. A. B.; MATOS, A.T.; FIA, R.; FUKUNAGA, D.C. Eficiência de remoção de poluentes em diversas etapas do tratamento das águas residuárias da lavagem e despulpa dos frutos do cafeeiro. **IN: I SIMPÓSIO DE PESQUISAS DO**

CAFÉ DO BRASIL, 2000, Poços de Caldas – MG, Anais... Brasília: Embrapa Café, 2000. p. 1020-1023.

GUARDIA-PUEBLA, Y.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, S.; JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ, J.; SÁNCHEZ-GIRÓN, V.; MORGAN-SAGASTUME, J.; NOYOLA, A. Experimental design technique is useful tool to compare anaerobic systems. **Renewable Bioresources**, v. 2, n. 1, p. 3, 2014.

GUARIZ, C. S. L. **Desempenho de reatores UASB em série no tratamento de águas residuárias de atividades agropecuárias**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2014.

GUO, X.; WANG, C.; SUN, F.; ZHU, W.; WU, W. A comparison of microbial characteristics between the thermophilic and mesophilic anaerobic digesters exposed to elevated food waste loadings. **Bioresource technology**, v. 152, p. 420-428, 2014.

HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. **Process Biochemistry**, v.41, p.187-198, 2007.

HSU, Y. C.; CHEN, J. H.; YANG, H. C. Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution. **Water Research**, v. 41, n. 1, p. 71-78, 2007.

ICO – INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. Brazilian coffee crop: Final production for 2012/13, First estimate for 2013/14. 2013.

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

JUNG, K. W.; KIM, D. H.; LEE, M. Y.; SHIN, H. S. 2012. Two-stage UASB reactor converting coffee drink manufacturing wastewater to hydrogen and methane. **international journal of hydrogen energy**, v. 37, n. 9, p. 7473-7481, 2012.

KULANDAIVELU, V; BHAT, R. Changes in the physico-chemical and biological quality attributes of soil following amendment with untreated coffee processing wastewater. **European Journal of Soil Biology**, v. 50, p. 39-43, 2012.

LATIF, M. A.; GHUFRAN, R.; WAHID, Z. A.; AHMAD, A. Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters. **Water research**, v. 45, n. 16, p. 4683-4699, 2011.

LEI, Z.; CHEN, J.; ZHANG, Z.; SUGIURA, N. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: Effect of phosphate supplementation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4343-4348, 2010.

LETTINGA, G. A. F. M.; VAN VELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; DE ZEEUW, W.; KLAPWIJK, A. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. **Biotechnology and bioengineering**, v. 22, n. 4, p. 699-734, 1980.

LEVÉN, L.; ERIKSSON, A. R.; SCHNÜRER, A. Effect of process temperature on bacterial and archaeal communities in two methanogenic bioreactors treating organic household waste. **FEMS microbiology ecology**, v. 59, n. 3, p. 683-693, 2007.

LIU, T.; SUNG, S. Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens. **Water Science & Technology**, v. 45, n. 10, p. 113-120, 2002.

LUIZ, F. A. R. **Desempenho de reatores anaeróbios de leito fixo no tratamento de águas residuárias da lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro**. Viçosa, 2007. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

MAHESH, S.; SRIKANTHA, H.; LOBO, A. L.. Performance Evaluation of two Batch Operations using Electrochemical Coagulation followed by Sequential Batch Reactor in treating Coffee wastewater. **Performance Evaluation**, v. 6, n. 1, p. 339-346, 2014.

MBURU, J.K.; THUO, J.T.; MARDER, R.C. The characterization of coffee waste water from coffee processing factories in Kenya. **In: Kenya Coffee**, v. 59, n. 690, p. 1757-1761, 1999.

MELO, A. C. P. **Utilização de água residuária do processo pós-colheita do café nas mudas do cafeeiro**. 2009. 48 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia- Irrigação e drenagem). Universidade Estadual Paulista, UNESP- Botucatu, 2009.

METCALF; E. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. New York: McGraw-Hill, 1334 p. 2003.

MOUSSAVI, G.; BARIKBIN, B.; MAHMOUDI, M. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 498-504, 2010.

MUNGA, S. N. **Biogas Production Potential from Coffee Wastewater A case study of Gatomboya Wet Coffee Factory**. 2014. Tese (Doutorado) - University of Nairobi.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and recycling**, v. 66, p. 45-58, 2012.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661-672, 2011.

OLIVEIRA, R. A. de; BRUNO, N. Start-up of horizontal anaerobic reactors with sludge blanket and fixed bed for wastewater treatment from coffee processing by wet method. **Engenharia Agrícola**, v. 33, n. 2, p. 353-366, 2013.

OLIVEIRA, R. A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura.** Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Sao Carlos. 1997.

OROZCO, C.; BARRIENTOS, H.; LOPEZLENA, A.; CRUZ, J.; SELVAS, C.; OSORIO, E.; GIESSEMAN, B. Evaluación de una planta piloto de tratamiento de aguas residuales del procesamiento del café: características químicas. **Revista de higiene y sanidad ambiental**, v. 5, p. 123-131, 2005.

PAINTER, H. A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. **Water Research**, v. 4, n. 6, p. 393-450, 1970.

PEREIRA, R.G.F.A.; VILELLA, T.C.; ANDRADE, E.T. Composição química de grãos de café (*Coffea arabica* L.) submetidos a diferentes tipos de pré-processamento. In: 2º Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Vitória, **Anais...**, 2002 p. 826-831. 1995 Qualidade do café (*Coffea arabica* L.).

PUEBLA, C. Y. G.; PÉREZ, C. S. R.; VARONAI, Y. C.; JIMÉNEZ, M. J.; HERNÁNDEZ, D. C. Two-phase anaerobic digestion of coffee wet wastewater: Effect of recycle on anaerobic process performance. **Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias**, v. 23, n. 1, p. 25-31, 2014.

REDDY, K. R; DELAUNE, R. D. **Biogeochemistry of wetlands: science and applications.** CRC press, 2008.

RITTMANN, B.; McCARTY, P. **Environmental Biotechnology: Principles and Applications.** McGraw Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. 2001.

ROSSMANN, M.; DE MATOS, A. T.; ABREU, E. C.; E SILVA, F. F., BORGES, A. C. Performance of constructed wetlands in the treatment of aerated coffee processing wastewater: removal of nutrients and phenolic compounds. **Ecological Engineering**, v. 49, p. 264-269, 2012.

ROSSMANN, M.; MATOS, A. T.; ABREU, E. C.; SILVA, F. F.; BORGES, A. C Effect of influent aeration on removal of organic matter from coffee processing wastewater in constructed wetlands. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 912-919, 2013.

ROY, D.; HASSAN, K.; BOOPATHY, R. Effect of carbon to nitrogen (C: N) ratio on nitrogen removal from shrimp production waste water using sequencing batch

reactor. **Journal of industrial microbiology & biotechnology**, v. 37, n. 10, p. 1105-1110, 2010.

SANABRIA, N. R.; MOLINA, R.; MORENO, S. Development of pillared clays for wet hydrogen peroxide oxidation of phenol and its application in the posttreatment of coffee wastewater. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

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

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M. An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. **Ecological Engineering**, v. 36, n. 12, p. 1686-1690, 2010.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M.; NANDAKUMAR, N. B. High rate anaerobic treatment of coffee processing wastewater using upflow anaerobic hybrid reactor. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 7, n. 2, p. 129-136, 2010.

SHAHIDI, F., NACZK, M. **Food Phenolics: sources, chemistry, effects and wastewater**. 18 th. Washington, 2005.

SUPAPHOL, S.; JENKINS, S. N.; INTOMO, P.; WAITE, I. S.; O'DONNELL, A. G. Microbial community dynamics in mesophilic anaerobic co-digestion of mixed waste. **Bioresource technology**, v. 102, n. 5, p. 4021-4027, 2011.

SURAMPALLI, R.Y.; TYAGI, R.D.; SCHEIBLE, O.K.; HEIDMAN, J.A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource Technology**, Lausanne, v. 61, p. 151-157, 1997.

TANAKA, Y.; YATAGAI, A.; MASUJIMA, H.; WAKI, M.; YOKOYAMA, H. Autotrophic denitrification and chemical phosphate removal of agro-industrial wastewater by filtration with granular medium. **Bioresource technology**, v. 98, n. 4, p. 787-791, 2007.

THANS, F. C. **Controle operacional de reator em bateladas sequenciais (RBS): ajustes na concentração de oxigênio dissolvido visando a remoção de nutrientes**. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TIWARI, M. K.; GUHA, S.; HARENDRANATH, C. S.; TRIPATHI, S. Influence of extrinsic factors on granulation in UASB reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 71, n. 2, p. 145–154, 2006.

VIEIRA, M.; CARVALHO, G. Perspectivas para cafés do Brasil. In: **Café:**

produtividade, qualidade e sustentabilidade. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 2000. p. 75-89.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. 2 ed. - Departamento de engenharia sanitária e ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2002, 428p.

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of the total environment**, v. 380, n. 1, p. 48-65, 2007.

WANG, Q.; WANG, X.; WANG, X.; MA, H.; REN, N.. Bioconversion of kitchen garbage to lactic acid by two wild strains of *Lactobacillus* species. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 40, n. 10, p. 1951-1962, 2005.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

ZAMBRANO, D; ISAZA, J. D., RODRIGUEZ, N.; LÓPEZ, U. Tratamiento de aguas residuales del lavado del café. **Boletín Técnico Cenicafé**, Colombia, n. 20, p. 1-26, June 1999.

ZHANG, B.; HE, P. J.; YE, N. F.; SHAO, L. M. Enhanced isomer purity of lactic acid from the non-sterile fermentation of kitchen wastes. **Bioresource technology**, v. 99, n. 4, p. 855-862, 2008