

OTHAVIO LUIS DE SOUSA

**Tratamento do líquido gerado no beneficiamento da casca de
coco verde em sistema de lodos ativados**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Hidráulica e Saneamento.

Área de concentração: Saneamento Ambiental
Orientadora: Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella

São Carlos
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Othavio Luis de Sousa

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Hidráulica e Saneamento.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Aprovado em:

Banca examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Aos meus pais, Teresa e Luiz Carlos, pelo esforço e perseverança para me proporcionar uma educação de qualidade e formação humana, ética e cultural sólidas.

AGRADECIMENTOS

À prof.^a Sandra por sempre acreditar no meu potencial e pela amizade e companheirismo em todos estes anos de convivência, principalmente nos momentos mais difíceis.

À pesquisadora Morsyleide Freitas da Embrapa Agroindústria Tropical pelo apoio estrutural, psicológico e emocional para a efetivação e realização da pesquisa.

Ao pesquisador Renato Leitão da Embrapa Agroindústria Tropical pelo auxílio imensurável durante toda a pesquisa.

Aos professores Campos, Zaiat, Foresti e Luiz Daniel pelas dicas e sugestões valiosas assimiladas nos exames de qualificação.

À ACS Fibras pelo fornecimento do sistema de tratamento utilizado no experimento.

Aos engenheiros Ronner e Cleantho Gondim pelo fornecimento do inóculo para o reator.

Ao professores Marcus Bezerra e José Carlos da Universidade Federal do Ceará pela ajuda com reagentes e transporte no início da pesquisa.

À pesquisadora Aline Maia da Embrapa Agroindústria Tropical pela ajuda na análise estatística dos dados de respirometria.

Às engenheiras Renata e Adriana e ao pesquisador Gustavo Saavedra pelo auxílio e suporte na contagem de leveduras.

Ao professor Bemvindo Gomes do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará pelos dados fornecidos sobre nutrientes no líquido da casca de coco verde.

Ao professor Adrianus Van Haandel pelo fornecimento da alitiouréia.

Aos companheiros de laboratório Mário, Alex, Ronald, Marília, Liana, Jonas, Michael, Augusto e Micaella pela cooperação, amizade e paciência no árduo trabalho desenvolvido e pelos incontáveis finais de semana e feriados que ficamos enclausurados no laboratório.

Aos funcionários da Embrapa Agroindústria Tropical: Marcos, Seu Chico, Seu Piauí, Seu Pedro, Manoel e Érika.

Ao trio inseparável do Reline: Davi, Chagas e Rodolfo, pelos momentos descontraídos nas horas mais tensas e difíceis da pesquisa.

Ao Restaurante Gamela, pelas refeições sublimes com farofa de torresmo, assado de panela e moqueca de arraia.

A minha eterna amiga Juliana, pela amizade valiosíssima e pelo apoio estrutural imprescindível nas minhas idas e vindas a São Carlos.

À Embrapa Agroindústria Tropical por ceder as dependências para a realização do experimento.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos por todo o suporte fornecido durante o mestrado.

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa de pesquisa.

RESUMO

SOUSA, O. L. **Tratamento do líquido gerado no beneficiamento da casca de coco verde em sistema de lodos ativados**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

O principal impacto ambiental do processo de beneficiamento da casca de coco verde é a geração de resíduo líquido com elevada carga orgânica. Este trabalho teve como objetivo aplicar o sistema convencional de lodos ativados para o tratamento biológico do líquido gerado no beneficiamento da casca de coco verde, além de utilizar o teste de taxa de consumo de oxigênio (TCO) para avaliar a toxicidade do efluente ao lodo aeróbio. O reator de escala laboratorial foi inoculado com lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgoto em escala plena. Inicialmente o sistema foi alimentado com efluente sintético contendo sacarose e nutrientes para posterior adição progressiva do resíduo líquido proveniente da reciclagem da casca de coco verde. Para o ensaio de respirometria, as composições testadas foram 25, 50, 75 e 100% de resíduo líquido em termos de carga orgânica e o teste se baseou na medição manual da TCO ao longo do tempo. Para cada composição de efluente se verificou o valor máximo de TCO, o nível de toxicidade devido ao líquido da casca de coco verde (LCCV) e a indicação de inibição permanente. O parâmetro usado nos cálculos de toxicidade e de inibição permanente foi a taxa de consumo de oxigênio específica (TCOe) máxima. Para o monitoramento do sistema de fluxo contínuo, foram empregados os parâmetros pH, índice volumétrico de lodo (IVL), oxigênio dissolvido (OD), demanda química de oxigênio (DQO), taninos totais e sólidos suspensos. O reator foi operado com carga orgânica volumétrica (COV) de 0,8 a 2,9 gDQO/L.d e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 26,7 d. Devido à presença natural de leveduras no resíduo líquido, os testes de respirometria foram realizados com o efluente tanto esterilizado quanto *in natura*. Como os resultados preliminares de respirometria não foram conclusivos, optou-se por começar a adaptação do reator de fluxo contínuo com a menor porcentagem testada: 25% de resíduo líquido. Nos testes adicionais de respirometria não houve toxicidade ao lodo e a TCOe foi diretamente proporcional à concentração de resíduo líquido. A remoção média de DQO obtida durante a operação (LCCV a 100%) foi de 81% com amostra filtrada e 82% com amostra bruta. Houve diminuição significativa da concentração de taninos, de 5332 para 1206 mg/L, em média. No início da operação ocorreu o decaimento da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no reator para valores menores que 1 mg/L em decorrência do aumento da concentração de biomassa, mas

esta situação não afetou a remoção de matéria orgânica e nem a sedimentabilidade do lodo. A remoção de matéria orgânica obtida com o tratamento em escala laboratorial do LCCV mostra que o sistema convencional de lodos ativados pode ser aplicado como alternativa no tratamento biológico dos resíduos líquidos do beneficiamento da casca de coco verde, porém a demanda elevada de oxigênio pode ser um entrave na operação em escala plena.

Palavras-chave: líquido da casca de coco verde; taninos; lodos ativados; respirometria

ABSTRACT

SOUSA, O. L. **Coconut husk liquor treatment in an activated sludge system**. 2007. 113 f. Dissertation (Master's degree) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

The main disadvantage of coconut recycling is the highly pollutant wastewater generated during the process. The objectives of this study were to treat the coconut husk liquor (CHL) using a conventional activated sludge system (AS) and to use the oxygen uptake rate (OUR) test for determining the initial effluent composition of reactor feeding and for wastewater toxicity assessment. The laboratory-scale reactor was inoculated with sludge from a full-scale sewage treatment plant. Firstly the system was fed with synthetic effluent containing saccharose and nutrients which was substituted by CHL. For the OUR test the substrate compositions were 25, 50, 75 and 100% of CHL. For each substrate composition, it was verified the maximum OUR value, the toxicity level and permanent inhibition caused by CHL. The maximal specific oxygen uptake rate (SOUR) was the parameter applied for the toxicity assessment and permanent inhibition calculation. The lab-scale reactor was monitored on the basis of pH, sludge volume index, dissolved oxygen, chemical oxygen demand (COD), total tannins and suspended solids. The respirometry assays were carried out with sterilized and natural effluent because of yeast contamination in CRW. Because of the lack of conclusive results in the first respirometry test, it was chosen the lower composition for reactor adaptation beginning: CRW 25%. In the additional OUR tests it was not detected toxicity and the SOUR values were as higher as CRW concentration. After initializing the reactor adaptation with CRW 25%, the percentage changed to 30% and then increased by 10% each 2 or 3 days until the operation beginning. The mean COD removal values were 81% (filtered sample) and 82% (raw sample). The mean tannin concentration decreased from 5332 to 1206 mg/L. The organic removal and sludge settleability were not affected by the DO concentration decrease to less than 1 mg/L due to biomass increase. The organic removal obtained in the lab-scale AS treatment shows that this system can be an alternative for CHL biological treatment, even though the high oxygen demand could be a disadvantage at full-scale treatment.

Keywords: Coconut husk liquor, tannin, activated sludge, respirometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do elagitanino	23
Figura 2. Estrutura química da procianidina	23
Figura 3. Máquina trituradora de casca de coco verde	44
Figura 4. Máquina de prensagem da casca de coco triturada.....	45
Figura 5. Equipamento empregado no teste de respirometria.....	47
Figura 6. Esquema simplificado do sistema de lodos ativados	53
Figura 7. Sistema de lodos ativados utilizado na pesquisa	53
Figura 8. Placa de Petri com LCCV <i>in natura</i> (esquerda) e placa com LCCV esterilizado (direita).....	59
Figura 9. Valores máximos de TCOe para o ensaio de toxicidade.....	60
Figura 10. Formação de sacarose a partir de α -glicose e frutose	62
Figura 11. Valores máximos de TCOe para o ensaio de inibição permanente	64
Figura 12. Monitoramento da DQO bruta, DQO solúvel, taninos totais e pH no sistema de lodos ativados	66
Figura 13. Monitoramento de sólidos suspensos (totais e voláteis), OD e IVL no sistema de lodos ativados	71
Figura 14. Perfil de TCO no teste preliminar 1 com efluente sintético para diferentes valores de DQO no fermentador.....	105
Figura 15. Perfil de TCO no teste preliminar 2 com efluente sintético para diferentes valores de DQO no fermentador.....	105
Figura 16. Valores de TCOe máxima no teste preliminar 2 para escolha da DQO no fermentador	105
Figura 17. Perfil de TCO do teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (toxicidade).....	106
Figura 18. Perfil de TCO para LCCV esterilizado no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (toxicidade)	106
Figura 19. Perfil de TCO com LCCV <i>in natura</i> no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (toxicidade)	106
Figura 20. Perfil de TCO com LCCV esterilizado no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (inibição permanente).....	107
Figura 21. Perfil de TCO com LCCV <i>in natura</i> no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (inibição permanente).....	107

Figura 22. Perfil de TCO para LCCV esterilizado no ensaio de toxicidade	107
Figura 23. Perfil de TCO com LCCV <i>in natura</i> no ensaio de toxicidade.....	108
Figura 24. Perfil de TCO para LCCV esterilizado no ensaio de inibição permanente.....	108
Figura 25. Perfil de TCO com LCCV <i>in natura</i> no ensaio de inibição permanente	108
Figura 26. Teste de linearidade nos 20 minutos iniciais do ensaio	110
Figura 27. Teste de linearidade para 45 min de duração do ensaio.....	110
Figura 28. Teste de linearidade para 2,3 h de duração do ensaio	110
Figura 29. Teste de linearidade para 3,0 horas de duração do ensaio.....	111
Figura 30. Teste de linearidade para 4,0 horas de duração do ensaio.....	111
Figura 31. Teste de linearidade para 5,0 horas de duração do ensaio.....	111
Figura 32. Teste de linearidade para 6,0 horas de duração do ensaio.....	112
Figura 33. Teste de linearidade para 7,0 horas de duração do ensaio.....	112
Figura 34. Teste de linearidade para 22,7 horas de duração do ensaio.....	112
Figura 35. Teste de linearidade para 24,5 horas de duração do ensaio.....	113
Figura 36. Teste de linearidade para 28,5 horas de duração do ensaio.....	113
Figura 37. Perfil de TCO do teste de linearidade	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização preliminar do líquido da casca de coco verde	18
Tabela 2 – Reagentes e concentrações encontrados na literatura para adição de nutrientes em processo aeróbio	35
Tabela 3 – Reagentes e valores de concentração adotados para adição de nutrientes complementares no efluente sintético	46
Tabela 4 – Dimensões do sistema de lodos ativados utilizado no experimento.....	52
Tabela 5 – Parâmetros de operação do sistema	56
Tabela 6 – Estimativa dos coeficientes linear e angular pela análise de regressão com respectivos intervalos de confiança (teste de toxicidade)	61
Tabela 7 – Estimativa dos coeficientes linear e angular pela análise de regressão com respectivos intervalos de confiança (teste de inibição permanente).....	64
Tabela 8 – Análise de variância dos modelos de regressão para teste de toxicidade	115
Tabela 9 – Análise de variância dos modelos de regressão para teste de inibição permanente	115

LISTA DE SIGLAS

LCCV	Líquido da Casca de Coco Verde
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
TL	Taninos e Ligninas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
UV	Ultravioleta
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
COV	Carga Orgânica Volumétrica
AIWPS®	<i>Advanced Integrated Wastewater Pond System</i>
TCO	Taxa de Consumo de Oxigênio
OD	Oxigênio Dissolvido
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ATU	Aliltiouréia
TCOe	Taxa de Consumo de Oxigênio Específica
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
SS	Sólidos Suspensos

LISTA DE SÍMBOLOS

mg	miligramas
L	litros
V	volt
O ₃	ozônio
H ⁺	íon hidrogênio
e ⁻	elétron
O ₂	gás oxigênio
H ₂ O	água
CO ₂	gás carbônico
min	minutos
°C	graus Celsius
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
pH	potencial hidrogeniônico
M	molar
CoA	coenzima A
CH ₄	metano
kg	kilogramas
m	metros
m ²	metros quadrados
m ³	metros cúbicos
d	dias
h	horas
s	segundos
g	gramas
CV	cavalo-vapor
C	carbono
N	nitrogênio
P	fósforo
Cl ₂	cloro molecular
MgSO ₄ .7H ₂ O	sulfato de magnésio heptahidratado
CaCl ₂ .2H ₂ O	cloreto de cálcio dihidratado
FeCl ₃ .6H ₂ O	cloreto férrico hexahidratado

KH_2PO_4	fosfato de potássio monobásico
K_2HPO_4	fosfato de potássio dibásico
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	fosfato de sódio dibásico heptahidratado
NH_4Cl	cloreto de amônio
NaCl	cloreto de sódio
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	sulfato ferroso heptahidratado
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	sulfato de zinco heptahidratado
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	sulfato de manganês heptahidratado
NaHCO_3	bicarbonato de sódio
$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	etilenodiaminotetracetato de sódio dihidratado
H_2MoO_4	ácido molíbdico
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	molibdato de amônio tetrahidratado
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	tetraborato de sódio decahidratado
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	fosfato de sódio dibásico dodecahidratado
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	sulfato de amônio
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cloreto de magnésio hexahidratado
KCl	cloreto de potássio
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cloreto de cobalto hexahidratado
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	cloreto de cobre dihidratado
KI	iodeto de potássio
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	nitrato de cálcio tetrahidratado
NiCl_2	cloreto de níquel
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	molibdato de sódio dihidratado
H_3BO_3	ácido bórico
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	sulfato de manganês monohidratado
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	sulfato de cobre pentahidratado
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	nitrato de cobalto hexahidratado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral.....	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Taninos	21
3.1.1 Definição, características e ocorrência	21
3.1.2 Classificação e estruturas.....	22
3.1.3 Aplicações	25
3.1.4 Interações com outros produtos e compostos relevantes	25
3.2 Recuperação de taninos	26
3.3 Tratamento físico-químico de efluentes contendo taninos.....	26
3.4 Tratamento biológico de efluentes contendo taninos	30
3.4.1 Processos anaeróbios.....	30
3.4.2 Processos aeróbios.....	33
3.4.2.1 Requisito de nutrientes.....	34
3.4.3 Emprego de fungos.....	37
3.4.4 Aplicação do sistema de lodos ativados	37
3.4.5 Combinação de processos biológicos	39
3.5 Combinação de processos físicos, químicos e biológicos.....	40
3.6 Considerações finais.....	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 Local do experimento.....	44
4.2 Coleta de LCCV	44
4.3 Ensaio de respirometria.....	45
4.3.1 Ensaio preliminares	48
4.3.1.1 Escolha da DQO a ser aplicada no fermentador	48
4.3.1.2 Verificação da influência de leveduras na respirometria	48
4.3.1.3 Teste de linearidade da taxa de consumo de oxigênio.....	48
4.3.2 Lodo utilizado no ensaio de respirometria	49
4.3.3 Ensaio de toxicidade causada pelo LCCV	49
4.3.4 Verificação de inibição permanente causada pelo LCCV	50

4.3.5 Análise estatística	50
4.4 Dimensionamento do sistema de tratamento	51
4.5 Aparato do sistema de lodos ativados.....	52
4.6 Adaptação do sistema de lodos ativados.....	53
4.6.1 Inoculação do sistema	53
4.6.2 Alimentação do sistema de lodos ativados com efluente sintético	54
4.6.3 Alimentação do sistema de lodos ativados com efluente composto	54
4.7 Operação do sistema de lodos ativados	55
4.8 Monitoramento do sistema de lodos ativados	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 Ensaio preliminares de respirometria.....	58
5.1.1 Escolha da DQO a ser aplicada no fermentador.....	58
5.1.2 Verificação da influência de leveduras na respirometria	58
5.1.3 Teste de linearidade da taxa de consumo de oxigênio.....	59
5.2 Ensaio de toxicidade.....	59
5.3 Verificação de inibição permanente	63
5.4 Monitoramento do sistema de lodos ativados	65
6 CONCLUSÕES.....	74
7 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
APÊNDICE A – Memorial de cálculo do dimensionamento do sistema de lodos ativados	86
APÊNDICE B – Perfis de taxa de consumo de oxigênio dos ensaios de toxicidade e de inibição permanente.....	104
APÊNDICE C – Verificação de linearidade da medição manual da taxa de consumo de oxigênio	109
APÊNDICE D – Análise de variância dos modelos de regressão aplicados aos dados de respirometria.....	114

1 INTRODUÇÃO

O consumo crescente de água de coco verde, na forma *in natura* ou industrializada, contribui para o aumento da geração de resíduos sólidos, constituídos basicamente pela casca fibrosa, que corresponde de 80 a 85% do fruto. Quando existe a coleta adequada, este material é disposto em lixões e aterros sanitários. Aproximadamente 80% dos resíduos sólidos gerados pelos usuários das praias do Nordeste brasileiro consistem de casca do coco verde tipo anão, cujo descarte provoca sobrecarga nos aterros além de impactos negativos ao ambiente. O volume produzido no Brasil deste tipo de resíduo é superior a 1 milhão de toneladas por ano (PINTO, 2003).

No ambiente, o tempo de degradação biológica do coco varia de 10 a 15 anos e a disposição e acúmulo em locais impróprios facilitam a proliferação de vetores que transmitem doenças.

Em 2004 a Embrapa Agroindústria Tropical, localizada em Fortaleza-CE, implantou um projeto de beneficiamento da casca de coco que consiste na reciclagem desta casca para diversos fins e conseqüente diminuição na geração de resíduos sólidos (Projeto de Apoio ao Desenvolvimento de Tecnologias Agropecuárias para o Brasil - PRODETAB - nº 105-02/03: “Avaliação de Impactos Econômicos e Ambientais da Utilização da Casca do Coco Verde como Substrato Agrícola”). Foi implantada uma unidade piloto no aterro sanitário do Jangurussu (localizado em Fortaleza e atualmente desativado) para a transformação da casca de coco verde em vários produtos como substrato agrícola, composto orgânico, vasos e artesanato de fibra de coco verde.

O beneficiamento da casca de coco verde apresenta várias vantagens potenciais: geração de empregos para a comunidade local carente, decréscimo da quantidade de resíduos com conseqüente aumento da vida útil de aterros sanitários e possível diminuição dos problemas de saúde associados com a proliferação de vetores. Apesar de todos estes pontos positivos do projeto, surgiu outro problema a ser resolvido: o que fazer com a água residuária de elevada carga poluidora gerada durante o beneficiamento. De acordo com Pinto (2003), a casca de coco verde apresenta umidade em torno de 85%. Porém, com o desenvolvimento de tecnologia adequada de tratamento, a desvantagem da geração de efluente líquido pode ser mitigada. Portanto, para complementar o projeto supracitado, é de fundamental importância buscar condicionamento e tratamento adequados para os despejos líquidos gerados no processo de beneficiamento da casca de coco verde.

Através de levantamento bibliográfico prévio constatou-se que atualmente, no Brasil, não existem estações de tratamento destinadas a tratar este tipo de água residuária; mesmo porquê a reciclagem da casca de coco verde é uma inovação e tal efluente nunca fora gerado.

Análises preliminares do líquido da casca de coco verde (LCCV) efetuadas no Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Ceará indicaram valores elevados de concentração de matéria orgânica e salinidade (Tabela 1). Contudo, o fator que pode ser o principal entrave na degradação biológica do efluente da prensagem da casca de coco é o elevado teor de taninos totais e condensados: respectivamente 8,1 e 2,7 g/L conforme Teixeira (2007). Este composto é resistente ao ataque microbiano e pode ser tóxico para vários tipos de organismos (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998).

Tabela 1 – Caracterização preliminar do líquido da casca de coco verde

Parâmetro	Valor	Unidade
DBO ₅	41176	mg/L
DQO	66195	mg/L
Alcalinidade	1013	mg/L
pH	5,4	-
Condutividade	8,8	mS/cm
Sólidos totais	53038	mg/L
Sólidos suspensos	426	mg/L

Como vários trabalhos relacionados ao tratamento biológico de efluente contendo taninos apresentaram problemas de toxicidade (inclusive lodos ativados), o principal desafio desta pesquisa está em remover a matéria orgânica buscando interferência mínima de compostos recalcitrantes, inclusive o tanino. Além disso, existem pesquisas desenvolvidas na Embrapa Agroindústria Tropical visando o aproveitamento do tanino presente no resíduo líquido da reciclagem da casca de coco para fins industriais como, por exemplo, a fabricação de adesivos e resinas.

Os experimentos com processos aeróbios e anaeróbios no tratamento do LCCV se iniciaram em 2006 no Laboratório de Gestão Ambiental da Embrapa Agroindústria Tropical. A primeira parte da pesquisa geral consistiu em testar separadamente alguns sistemas de tratamento para efeito de comparação, que foram: lodos ativados, UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e reator biológico com fungos. O foco deste trabalho foi o sistema de lodos

ativados convencional. Futuramente pretende-se empregar a combinação destes processos para o tratamento do efluente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar o tratamento em sistema de lodos ativados como uma solução atenuante para o destino do líquido da casca de coco verde (LCCV) decorrente do processo de beneficiamento.

2.2 Objetivos específicos

- Empregar o ensaio de respirometria para estudos de toxicidade e de inibição permanente relacionados ao LCCV;

- Testar um sistema de lodos ativados em escala de laboratório e avaliar os parâmetros operacionais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como não existem, na literatura, trabalhos relacionados ao tratamento do LCCV (líquido da casca de coco verde) e sendo este efluente rico em taninos, a revisão bibliográfica do presente trabalho foi concentrada na abordagem do tratamento de despejos líquidos que contêm taninos. Primeiramente foi feita uma explanação das características gerais dos taninos e das necessidades nutricionais de microrganismos aeróbios.

3.1 Taninos

3.1.1 Definição, características e ocorrência

Os taninos são polifenóis naturais solúveis em água e se diferenciam da maioria dos compostos fenólicos naturais pela habilidade de precipitar proteínas (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998; NOZELLA, 2001; QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002; SCALBERT, 1991), além de gelatinas e alcalóides (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005).

Estes compostos polifenólicos provêm do metabolismo secundário das plantas, apresentam peso molecular variando de 500 a 3000 Dalton (NOZELLA, 2001) e são também a causa do sabor adstringente de frutas verdes e produtos vegetais como vinhos tintos e chás (QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002; XIE; DIXON, 2005). Isto ocorre devido à precipitação de glicoproteínas presentes na saliva (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005; NOZELLA, 2001), podendo aumentar a salivação e diminuir a aceitabilidade do alimento.

Os taninos estão presentes em folhas de árvores, subprodutos da agroindústria e resíduos da agricultura e são o segundo grupo de compostos fenólicos mais encontrado nas plantas, ficando atrás apenas das ligninas (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998; QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002).

Com relação à capacidade dos taninos de se ligarem com proteínas, a força e a natureza dessas ligações dependem da natureza química dos grupos fenólicos reativos (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998).

Bhat, Singh e Sharma (1998) afirmam ainda que os taninos são conhecidos por inibirem o crescimento microbiano e serem recalcitrantes. Segundo Scalbert (1991), as causas da atividade antimicrobiana devido ao tanino são: inibição de enzimas extracelulares, privação de substratos necessários ao crescimento microbiano (complexação com íons

metálicos) e interferência direta no metabolismo através de inibição da fosforilação oxidativa. Durante a precipitação de proteínas, os taninos provocam efeito antimicrobiano (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005). Dentre estas proteínas estão as enzimas que tem sua atividade inibida (NOZELLA, 2001). Devido a estas propriedades, os taninos servem como meio de defesa de plantas contra fungos, bactérias, vírus e ataque de insetos e herbívoros (NOZELLA, 2001; QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002; SCALBERT, 1991; XIE; DIXON, 2005).

Apesar das propriedades antimicrobianas, muitos fungos (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Fusarium solani*), bactérias (*Bacillus polymyxa*, *Corynebacterium* sp., *Klebsiella planticola*) e leveduras (*Candida* sp.) são resistentes e conseguem crescer e se desenvolver em ambientes ricos em taninos (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998; SCALBERT, 1991). Aparentemente as leveduras são mais resistentes que os fungos filamentosos e, em geral, as bactérias são menos resistentes que fungos filamentosos e leveduras (SCALBERT, 1991). Dentre os mecanismos de adaptação dos microrganismos estão a secreção de polímeros com alta afinidade por taninos e a presença de algumas enzimas (tanase, por exemplo) que mantêm atividade total mesmo para concentrações elevadas de taninos.

3.1.2 Classificação e estruturas

Existem dois grupos majoritários de taninos: hidrolisáveis (Figura 1) e condensados ou condensáveis (Figura 2).

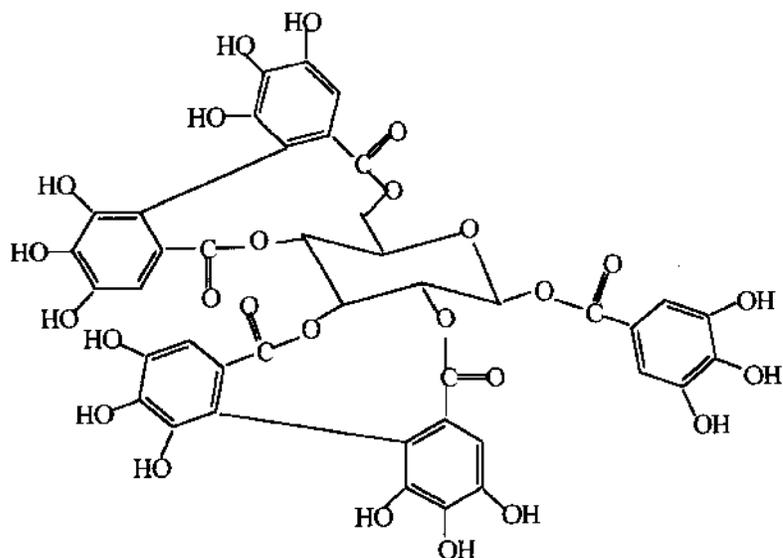


Figura 1. Estrutura química do elagitanino
 Fonte – BHAT, T. K.; SINGH, B.; SHARMA, O. P. (1998)

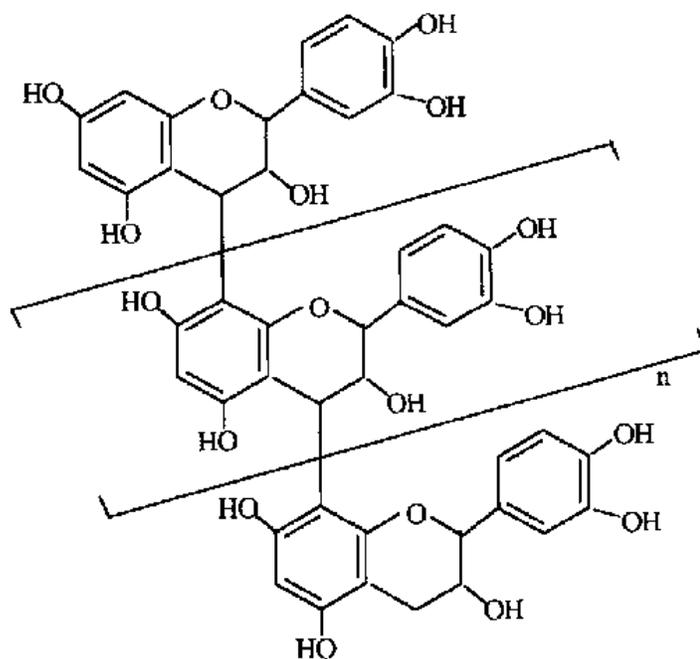


Figura 2. Estrutura química da procianidina
 Fonte – BHAT, T. K.; SINGH, B.; SHARMA, O. P. (1998)

Os taninos hidrolisáveis são formados a partir de ácido gálico ou ácido elágico e a extração comercial é feita a partir de castanhas, carvalho, entre outros (BHAT; SINGH;

SHARMA, 1998). Estes tipos de tanino são ésteres de ácidos gálicos e elágicos com monossacarídeos (principalmente a glicose), sendo que a esterificação ocorre nos grupos hidroxila do carboidrato formado (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005). Os taninos hidrolisáveis, após hidrólise, produzem carboidratos e ácidos fenólicos (NOZELLA, 2001); os galotaninos transformam-se em ácido gálico e os elagitaninos em ácido elágico (QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002).

Os condensáveis, também conhecidos como proantocianidinas, são oligômeros dos grupos 3-flavanol ou 3,4-flavandiol (NOZELLA, 2001). Queiroz, Morais e Nascimento (2002) afirmam ainda que este tipo de tanino pode ser originado a partir de derivados de 3-flavanol. Geralmente são mais abundantes em casca de árvores e madeiras que seus equivalentes hidrolisáveis, sendo os condensáveis extraídos de acácia, quebracho e casca de árvores para fins comerciais, além de serem comumente encontrados em frutas como uva, maçã e coco (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998). Os taninos condensados são potentes antioxidantes (QUEIROZ; MORAIS; NASCIMENTO, 2002) e não são absorvidos pelo trato digestivo, podendo causar danos na mucosa do trato gastrointestinal. Apesar do fator antinutricional, quantidades moderadas de taninos condensados podem aumentar a proporção de proteína do alimento disponível para digestão de animais ruminantes, melhorando a utilização de aminoácidos essenciais. Isso ocorre devido à formação do complexo tanino-proteína, protegendo a proteína de hidrólise microbiana e de desaminação no rúmen (NOZELLA, 2001).

Alguns estudos comparando a toxicidade causada por taninos hidrolisáveis e a causada por condensáveis, empregando fungos filamentosos e bactérias, não mostraram diferença significativa (SCALBERT, 1991), apesar de trabalhos mostrarem que os condensáveis são mais resistentes ao ataque microbiano e mais tóxicos (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998; LÓPEZ-FIUZA; OMIL; MÉNDEZ, 2003).

Um grupo intermediário de taninos, que possui elementos dos hidrolisáveis e dos condensados, é o das catequinas, comuns em legumes tropicais e folhas para preparo de chá (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998). A catequina provém de unidades 3-flavanol (NOZELLA, 2001) e, junto com a epicatequina (isômero), formam as proantocianidinas (XIE; DIXON, 2005).

3.1.3 Aplicações

Extratos naturais de tanino são utilizados na fabricação de solas de sapato e servem como complemento para o cromo no processo de conservação do couro em curtumes (LÓPEZ-FIUZA; OMIL; MÉNDEZ, 2003). O curtimento do couro consiste na combinação de taninos com proteínas da pele animal, evitando a putrefação e conservando o produto (NOZELLA, 2001).

Extratos de tanino também podem ser empregados na fabricação e cura de adesivos (GRIGSBY; WARNES, 2004). Adesivos feitos a partir do tanino possuem boa resistência à água e são mais baratos que as colas à base de fenol (PINTO, 2003).

Os taninos são cada vez mais reconhecidos pelos benefícios à saúde humana (XIE; DIXON, 2005). Eles podem ter a função de anti-inflamatórios e cicatrizantes, além de auxiliarem no combate a agentes carcinogênicos (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005). Também possuem potencialidade para conservação de madeiras (agentes antimicrobianos) e para prevenção de cáries dentárias (SCALBERT, 1991).

Tanino condensado da planta *Myrica rubra* foi imobilizado em fibra de colágeno com objetivo de recuperar urânio presente em efluente sintético, apresentando excelente capacidade de adsorção (LIAO *et al.*, 2004).

Özacar e Sengil (2000) testaram tanino como auxiliar de coagulação para remover sólidos suspensos de água bruta e também para deságüe de lodo. Os melhores resultados para coagulação foram obtidos com o tanino como auxiliar, em comparação com sulfato de alumínio mais polieletrólito aniônico sintético e sulfato de alumínio sem auxiliar. O uso de tanino também acarretou melhor eficiência de deságüe de lodo.

3.1.4 Interações com outros produtos e compostos relevantes

Os taninos se complexam facilmente a íons metálicos, podendo prejudicar a biodisponibilidade destes íons (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005; NOZELLA, 2001).

Estes polifenóis também são capazes de interagir com carboidratos e membrana celular das bactérias. Esta interação causa efeitos antinutricionais, já que o tanino deixa indisponível biologicamente alguns tipos de nutrientes. Uma solução para o problema é a utilização de polímeros sintéticos – como polietileno glicol (PEG) – que possuem alta afinidade por taninos, permitindo a utilização mais eficiente de proteínas e outros compostos (NOZELLA, 2001).

Vijayaraghavan e Ramanujam (1999) analisaram o efeito de cloretos e taninos condensados na degradação anaeróbia de efluentes de curtume. Ocorreu toxicidade para concentração de cloretos de 4500 mg/L e de taninos condensáveis igual a 790 mg/L analisando o efeito sinérgico de cloretos e taninos. No caso do efeito provocado pelo aumento apenas da concentração de taninos, verificou-se toxicidade para 920 mg/L de taninos condensáveis e 7500 mgDQO/L. No caso do efeito somente de cloretos, a diminuição na remoção de DQO ocorreu para 4500 mgDQO/L e 4000 mgCl⁻/L. A remoção de DQO foi mais afetada negativamente no caso de cloretos e taninos juntos comparando-se com o efeito provocado somente pelos cloretos ou somente pelos taninos. Os mesmos autores afirmam que a toxicidade provocada pelos taninos é, provavelmente, devido à formação de pontes de hidrogênio com proteína bacteriana.

3.2 Recuperação de taninos

Chowwanapoonpohn *et al.* (2003) avaliaram a recuperação de taninos na fase sólida através de eletrocoagulação, secagem, dissolução em solução ácida e extração desta solução com álcool. O tanino utilizado na pesquisa foi proveniente de várias espécies de árvores. A porcentagem de recuperação variou de 44 a 98% em relação à solução original contendo extrato de taninos.

3.3 Tratamento físico-químico de efluentes contendo taninos

Dentre os efluentes que possuem taninos e outras substâncias de origem vegetal em sua composição pode-se citar os provenientes da fabricação de papel, vinho, azeite de oliva, curtimento de couro e beneficiamento de madeira, os quais também possuem valores elevados de matéria orgânica. De acordo com Hamdi (1996), a fração orgânica do efluente da produção de azeite de oliva contém, entre outros compostos, açúcares, polifenóis (taninos, por exemplo) e lipídeos.

Os processos de ozonização e adsorção podem ser empregados na remoção ou degradação de compostos de cadeia longa responsáveis pela coloração escura de efluentes de origem vegetal.

O ozônio possui uma tendência natural de provocar oxidação devido ao valor positivo do potencial de redução (2,07 V) da seguinte semi-reação:



Para valores altos de potencial de redução, que é o caso do ozônio, a reação global tende para a direita (ganho de elétrons pelo O_3) se o potencial de redução do composto a ser oxidado for menor. A oxidação de compostos orgânicos se inicia com a formação de moléculas oxigenadas intermediárias para posterior formação de compostos inorgânicos como CO_2 , H_2O e sais (METCALF & EDDY, 2003). Compostos fenólicos como os taninos podem ser propensos ao ataque de agentes eletrofilicos como o ozônio (SAROJ *et al.*, 2005). A ozonização geralmente não provoca a completa mineralização de compostos orgânicos, sendo os principais produtos da oxidação aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

A ozonização como pré e pós-tratamento do lixiviado de um armazém de madeiras foi avaliada por Zenaitis, Sandhu e Duff (2002) em escala laboratorial. Na pré-ozonização, para valores iniciais de demanda química de oxigênio (DQO) de 8050 mg/L e de taninos e ligninas (TL) igual a 1550 mg/L e com tempo de contato de 30 min, houve redução de 10% e 70%, respectivamente, na DQO e em TL. Com a pós-ozonização, obteve-se remoção de DQO de 22% (concentração afluyente igual a 1046 mg/L) e de TL de 68% (concentração afluyente igual a 132 mg/L); além disso, ocorreu acréscimo no valor da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sendo isto possível pela conversão de compostos de alta massa molecular para outros de massas moleculares menores. Isto explica também os valores baixos de remoção de DQO.

Como os taninos fazem parte de um grupo específico de fenóis, vários trabalhos com tratamento de efluentes contendo taninos utilizam as determinações de polifenóis ou compostos fenólicos para monitorar a concentração de taninos.

Benitez *et al.* (2000) encontraram situação semelhante de eficiência percentual para o tratamento do efluente da destilação de vinho empregando ozonização em escala laboratorial, apesar da DQO afluyente mais elevada para este caso. Para concentração média afluyente entre 34,5 e 36,3 gO_2/L , a remoção média de DQO obtida foi de 4,4 a 16,0%. No caso de compostos fenólicos totais a remoção média variou entre 53 e 60% para concentração média de entrada de 0,64 a 0,72 g/L.

Por outro lado, Saroj *et al.* (2005) obtiveram resultados melhores com relação à DQO, mas deve-se ressaltar que neste caso utilizou-se efluente sintético. Estes autores aplicaram ozônio em escala de bancada como único tratamento ou como etapa subsequente de reatores aeróbios no estudo de remoção de compostos refratários (ácido gálico, tanino e lignina). No tratamento apenas com ozonização e com efluente contendo apenas tanino, a remoção de DQO foi superior a 80% com DQO de entrada igual a 1648 mgO_2/L .

No processo de adsorção primeiramente ocorre transporte do material a ser adsorvido através do meio líquido até a camada líquida que envolve o adsorvente. Em seguida ocorre difusão do material através do filme líquido até a entrada dos poros do adsorvente. Nos poros ocorre difusão molecular através do líquido contido nos mesmos e/ou através da superfície interna dos poros. Por último tem-se a adsorção que é a aderência do material nos sítios disponíveis no adsorvente. As forças envolvidas na adsorção podem ter natureza física ou química e incluem força entre carga pontual e um dipolo, interações dipolo-dipolo, forças de *van der Waals*, ligação covalente com reação e pontes de hidrogênio (METCALF & EDDY, 2003).

Diez, Mora e Videla (1999) analisaram a remoção de compostos fenólicos presentes em efluente tratado biologicamente e proveniente da fabricação de papel por meio de adsorção com carvão ativado em pó, aluminossilicato sintético e solo ativado com lavagem com H_2SO_4 e calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$. No caso do carvão ativado, a remoção de compostos fenólicos foi superior a 86% em intervalo de tempo de 5 min, enquanto a remoção com aluminossilicato sintético foi de 70% também em 5 min.

Outro meio de tratar despejos líquidos de origem vegetal é por modalidades tradicionais de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, ou variantes destas.

As partículas coloidais presentes em efluentes geralmente apresentam carga superficial negativa e a força que prevalece entre os colóides é a de repulsão devido à carga elétrica, causando uma situação quimicamente estável. A coagulação consiste na adição de um produto químico cujas partículas positivas irão provocar a desestabilização química das partículas coloidais. Com isso os colóides se juntam para formar partículas maiores (flocos) através de colisões, o que caracteriza a floculação. As partículas agregadas que adquirem peso suficiente para precipitar podem ser removidas do meio líquido por sedimentação. Os flocos restantes podem ser retidos com filtração (METCALF & EDDY, 2003).

Fernández *et al.* (2001) empregaram um sistema de coagulação-floculação para minimizar a quantidade de matéria coloidal em efluente da fabricação de compensado. O efluente bruto possuía DQO de 40900 mg/L e concentração de taninos de 1460 mg/L. Com o pré-tratamento físico-químico a DQO removida foi bem baixa, em torno de 13%.

Sabbah, Marsook e Basheer (2004) conseguiram resultado mais expressivo apenas com filtração. Eles avaliaram o tratamento em escala de bancada do despejo líquido proveniente do processo de extração de azeite através de sistema físico-químico. Empregando filtro de areia, a concentração de polifenóis diminuiu de 2210 para 285 mg/L e a DQO foi reduzida em 65%. Com a filtração em areia seguida de adsorção com carvão ativado em pó

houve melhora na remoção de compostos fenólicos: a concentração final de polifenóis foi de 108 mg/L (inicial de 2210 mg/L) e a redução de DQO foi igual a 67%. Percebe-se a pouca influência da adsorção após a filtração na redução de DQO.

O tratamento de efluente da produção de azeite de oliva empregando coagulação com cal hidratada seguida de floculação, sedimentação e filtração a vácuo em tecido *tricotton* foi estudado por Aktas, Imre e Ersoy (2001). Para pH igual a 12 (melhor situação de coagulação), concentração média de polifenóis afluente de 2,5 g/L e DQO média afluente igual a 65,7 g/L, obtiveram-se remoções médias de polifenóis e de DQO iguais a, respectivamente, 73% e 41%. Para valor igual de pH e concentração inicial média de polifenóis de 3,8 g/L a remoção média foi de 63%, enquanto que para DQO média inicial de 103,4 g/L o valor médio de remoção foi igual a 46%.

Pesquisas envolvendo processos avançados de oxidação no tratamento de efluentes recalcitrantes adquirem cada vez mais importância apesar do elevado custo, assim como novas tecnologias estão sendo testadas nesta área.

Os processos de oxidação avançada (combinação de oxidantes e processos como ultravioleta, peróxido de hidrogênio, ozônio, dióxido de titânio com fotocatalise, ultra-som, entre outros) geram radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) em fase líquida para degradação parcial ou completa mineralização de compostos orgânicos refratários, por exemplo. O potencial de redução destes radicais é maior que o do ozônio e o do cloro, além de ser altamente reativo (METCALF & EDDY, 2003).

Drouiche *et al.* (2004) analisaram o tratamento de resíduo líquido de indústria de azeite de oliva combinando ultrafiltração com processo avançado de oxidação – radiação ultravioleta (UV) juntamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A operação do sistema ocorreu em regime de batelada. Para DQO afluente igual a 30 g/L, a DQO de saída da ultrafiltração foi de 1800 mg/L e a residual do sistema combinado igual a 52 mg/L, indicando redução de DQO bastante significativa.

Svitelska, Gallios e Zouboulis (2004) estudaram a degradação de tanino condensado extraído de uva (efluente sintético) utilizando irradiação ultra-sônica em conjunto com H_2O_2 . Analisou-se a influência da concentração de H_2O_2 , do pH e da temperatura. Em outra etapa do trabalho usou-se somente peróxido de hidrogênio. A concentração de taninos e o valor de DQO da água residuária sintética eram, respectivamente, 100 e 144 mg/L. Adotou-se tempo de contato do líquido com a irradiação igual a 150 min. Verificou-se que a remoção de taninos foi diretamente proporcional à temperatura nas faixas de 22 a 49 °C com irradiação e de 49 a

70 °C sem irradiação e que os maiores valores de remoção ocorreram em meio alcalino. O uso da irradiação junto com H₂O₂ promoveu remoção de tanino consideravelmente maior em relação ao uso somente de irradiação ou somente de H₂O₂. O melhor resultado foi obtido utilizando-se irradiação, 0,05 M de H₂O₂, temperatura de 49 ± 2 °C e pH igual a 11,4 (94% de redução na concentração de taninos).

3.4 Tratamento biológico de efluentes contendo taninos

De acordo com a literatura em geral, efluentes de origem vegetal apresentam coloração escura devido à presença de compostos de cadeia longa, incluindo os taninos, os quais são resistentes à degradação biológica e ainda podem provocar toxicidade à biomassa do reator.

3.4.1 Processos anaeróbios

Muitos compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes são degradados sob condições anaeróbias, servindo como substrato para fermentação e produção de metano. Exemplos típicos são os compostos alifáticos e aromáticos não halogenados como fenol e tolueno (METCALF & EDDY, 2003).

As rotas metabólicas de taninos hidrolisáveis em processo anaeróbio se iniciam com a degradação de galotaninos (ou elagitaninos) em ácido gálico (ou ácido elágico); passando por produtos intermediários como pirogalol, floroglucinol, acetato e butirato; até a obtenção dos produtos finais acetil CoA e – caso haja condições metanogênicas – metano e gás carbônico. No caso dos taninos condensados as rotas se caracterizam pela formação inicial de catequina e quercetina; formação de compostos intermediários como floroglucinol, resorcinol, acetato e butirato; e produção final de CH₄ e CO₂, se houver condições metanogênicas (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998).

Com relação à configuração do tratamento anaeróbio de efluentes com taninos na composição, os sistemas empregados variam quanto à ausência ou presença de meio suporte e quanto ao regime de alimentação (fluxo contínuo ou batelada). O reator UASB é um dos mais usados, seja no tratamento simples ou combinado com outro sistema anaeróbio.

López-Fiuza, Omil e Méndez (2003) operaram reatores UASB em escala de bancada para verificar a viabilidade de degradação anaeróbia de extratos naturais de tanino. Os reatores anaeróbios foram operados durante 210 dias, a 37 °C, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 48 h e carga orgânica volumétrica (COV) variando de 2,5 a 3 kgDQO/m³.d. Empregaram-se concentrações iniciais de tanino iguais a 0 (apenas macro e

micronutrientes), 100, 200, 400, 800 e 1000 mg/L. Dois destes foram alimentados com efluente sintético contendo taninos condensáveis (extraídos de acácia e quebracho), nos quais a remoção de taninos começou com mais de 80% para concentrações de tanino afluentes mais baixas e diminuiu consideravelmente (20%) para concentração máxima de 1000 mg/L.

Zouari e Ellouz (1996) também usaram reator UASB em escala de bancada, porém a água residuária testada foi proveniente da produção de azeite de oliva. O efluente bruto apresentava DQO igual a 225 g/L e era pré-tratado em coluna de resina com o objetivo de remover cor. Empregando COV de 1 a 7 gDQO/L.d, a remoção de DQO chegou a 80% mesmo com o valor baixo de TDH (2 h).

Para o mesmo tipo de efluente, Sabbah, Marsook e Basheer (2004) também obtiveram resultados satisfatórios para reator de escoamento contínuo. Empregando reator anaeróbio em batelada, com ciclo de operação de 30 d e DQO inicial de 34,4 g/L, a remoção obtida para DQO foi igual a 40%; no caso de DQO de entrada igual a 12,2 g/L, a remoção foi de 65%. Operando-se com reator UASB (6 meses de operação e TDH de 5 dias), atingiu-se redução de DQO de 80 a 90% inclusive para COV superior a 7 gDQO/L.d.

O tratamento de efluente de indústria de papel empregando filtro anaeróbio seguido de reator de manta de lodo foi estudado por Vidal, Videla e Diez (2001). A DQO da água residuária bruta encontrava-se na faixa de 800 a 1900 mg/L, enquanto a concentração de taninos e ligninas variava de 44 a 64 mg/L. Os valores empregados de COV foram entre 1,2 e 3,3 gDQO/L.d para o filtro anaeróbio e entre 1,7 e 3,1 gDQO/L.d para o reator UASB. O sistema foi operado durante 350 dias. Obteve-se valores baixos de eficiência: a remoção média de DQO foi igual a 39% e a de taninos e ligninas foi de 29% para COV de 2,8 gDQO/L.d.

Vijayaraghavan e Murthy (1997) empregaram reatores de leito fixo em série (escala laboratorial) para degradar anaerobiamente resíduos líquidos de curtume. A faixa de DQO do efluente bruto era de 1500 a 16500 mg/L. Os valores de TDH empregados foram 36, 48 e 60 h. Para concentrações afluentes de tanino aumentando gradativamente até um valor próximo de 2000 mg/L, a eficiência na remoção de DQO variou de 52 a 89%. Concentrações de tanino superiores a 914 mg/L provocaram decréscimo na remoção de DQO. No experimento em batelada com meio disperso, a inibição do crescimento microbiano ocorreu com concentração de tanino de 400 mg/L. De acordo com os autores, a disponibilidade constante de nutrientes (como N e P) no regime de alimentação contínua, em detrimento da depleção destes nutrientes no processo em batelada, beneficia o crescimento microbiano e conseqüentemente o tratamento com fluxo contínuo suporta maiores concentrações de taninos.

Soto *et al.* (1991) empregaram efluente da fabricação de compensado feito de eucalipto em estudos de biodegradabilidade anaeróbia, toxicidade metanogênica e tratamento anaeróbio em reator coluna com crescimento microbiano disperso e separador de gases. O efluente bruto possuía DQO total de 42020 mg/L, sendo 1464 mg/L representados por taninos. A DQO utilizada no ensaio de biodegradabilidade foi de 5000 mg/L e a utilizada no de toxicidade foi igual a 20000 mg/L. No experimento com fluxo contínuo, os valores máximos de remoção de DQO e de taninos foram, respectivamente, 93% e 78% para DQO de entrada igual a 20640 mg/L, COV de 16,9 kgDQO/m³.d, TDH de 1,2 d e operação durante 61 d. Além disso, o efluente tratado apresentou baixa toxicidade. A atividade metanogênica percentual em relação ao controle foi de 50% para o efluente bruto; 53% para o efluente pré-tratado com polivinil pirrolidona (PVP), substância capaz de remover tanino por adsorção; e 76% para o efluente aerado com pH igual a 10.

Em pesquisa envolvendo efluente da fabricação de polpa de eucalipto pelo processo Kraft, verificou-se a influência do cloro através dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia e de toxicidade metanogênica (VIDAL *et al.*, 1997). De acordo com os resultados, a ausência de Cl₂ no processo de branqueamento não teve influência significativa na toxicidade do efluente. Com relação à biodegradabilidade, a DQO removida com 11 a 12 dias foi de 67% no efluente que recebeu Cl₂ e 75% no efluente totalmente livre de cloro. A proximidade dos resultados possivelmente se deve a concentrações não tóxicas de cloro no efluente ou ainda que o cloro não é a única fonte de toxicidade deste tipo de efluente.

Fernández *et al.* (2001) estudaram o tratamento de efluente da fabricação de compensado de madeira utilizando reator híbrido anaeróbio em escala piloto. O efluente bruto possuía DQO de 40900 mg/L e concentração de taninos de 1460 mg/L, sendo que cerca de 13% da DQO inicial era removida com pré-tratamento físico-químico. O reator foi operado por 180 dias. Para COV entre 6,5 e 8,5 kgDQO/m³.d e TDH igual a 4,5 d, a redução na DQO foi de 90 a 93%. A remoção de compostos fenólicos chegou a 90%. Soto *et al.* (1991) – empregando reator com crescimento disperso, COV maior e efluente com características parecidas em relação a DQO e taninos – obtiveram redução de DQO bem semelhante e redução menor de taninos.

Verifica-se que, mesmo para valores de COV elevados, pode-se atingir resultados satisfatórios de remoção de DQO e de taninos empregando processo anaeróbio. O principal problema, dependendo das concentrações (400 a 1000 mg/L de acordo com os trabalhos citados neste item), é a toxicidade provocada pelos taninos e outros possíveis inibidores.

Alguns autores empregaram pré-tratamento físico-químico para remover compostos refratários e tentar resolver o problema de toxicidade.

3.4.2 Processos aeróbios

As rotas metabólicas da degradação aeróbia de taninos hidrolisáveis se baseiam na transformação bioquímica de galotaninos (ou elagitaninos) em ácido gálico (ou ácido elágico) e, em seguida, em ácido pirúvico. A enzima responsável por essas reações é a tanase. No caso dos taninos condensados as rotas se caracterizam pela formação inicial de catequina e quercetina e produção de hidroxihidroquinona, floroglucinol, catecol, entre outros (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998).

Chamorro, Xavier e Vidal (2005) verificaram o comportamento de compostos aromáticos em efluente de indústria de papel empregando lagoa aerada em escala de bancada. O efluente bruto apresentava DQO na faixa de 800 a 1900 mg/L e concentração de taninos e ligninas variando de 44 a 64 mg/L. Os valores de operação da carga orgânica volumétrica foram entre 0,2 e 1,1 gDQO/L.d. A remoção de DQO solúvel variou entre 40 e 60%.

Zenaitis, Sandhu e Duff (2002) estudaram o tratamento (escala de bancada) da água de lixiviação de um depósito de seleção e separação de madeiras empregando combinações de tratamento biológico aeróbio em batelada e ozonização, no qual o efluente é proveniente do contato da água de chuva, de neve derretida ou de limpeza dos equipamentos com madeira e detritos de madeira, o que contribui para a presença de taninos e ligninas no resíduo líquido. O efluente bruto, na etapa biológica do experimento, apresentou valores de DQO e TL iguais a 4890 e 1410 mg/L, respectivamente. O ciclo de operação adotado foi de 48 h. A remoção obtida para DQO, no processo aeróbio, foi igual a 80%, enquanto a de TL foi de 90%. Empregando a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* em ensaio de toxicidade, houve redução de 96% no parâmetro, comparando-se o efluente tratado com o bruto.

Empregando processo aeróbio em regime de semibatelada e em escala de laboratório, Saroj *et al.* (2005) trataram efluente sintético contendo somente ácido gálico, tanino ou lignina. As concentrações destes compostos foram expressas em termos de DQO. Durante o experimento a temperatura ficou entre 30 e 35 °C. Foram adotados ciclo de operação de 2 dias e DQO afluente de 2000 mg/L. A redução de DQO foi de 36% para efluente contendo somente tanino.

Petruccioli, Duarte e Federici (2000) avaliaram o tratamento de efluente da produção de vinho empregando três reatores de alta taxa e em escala laboratorial: o primeiro com

crescimento microbiano disperso, o segundo de leito fluidizado e o último de leito fixo. A DQO do efluente bruto variava de 0,8 a 11 g/L e a concentração de polifenóis totais de 5,8 a 33,6 mg/L. Analisando a influência de parâmetros operacionais com relação ao reator de meio disperso, a melhor combinação ocorreu para temperatura de 35 °C, pH de 5,5, COV de 2,65 kgDQO/m³.d e TDH de 2 d, obtendo-se remoção média de DQO de aproximadamente 98%. O reator de crescimento disperso apresentou os melhores resultados, enquanto o de leito fluidizado foi o sistema de pior desempenho. Segundo os pesquisadores, é provável que a formação de camadas de sais insolúveis ao redor da biomassa imobilizada no sistema de leito fluidizado tenha limitado a transferência de oxigênio e nutrientes, prejudicando a eficiência do reator.

É perceptível que os piores desempenhos de reatores aeróbios ocorrem para efluentes testados nos quais predominam compostos refratários, ao contrário dos casos em que o efluente possui uma quantidade razoável de material orgânico.

3.4.2.1 Requisito de nutrientes

Os principais nutrientes inorgânicos necessários para síntese de células e crescimento microbiano são nitrogênio, enxofre, fósforo, potássio, magnésio, cálcio, ferro, sódio e cloro. Outros nutrientes de menor importância são zinco, manganês, molibdênio, selênio, cobalto, cobre e níquel. Na Tabela 2 estão indicados os reagentes empregados e suas respectivas concentrações para alguns trabalhos com adição de nutrientes em processo aeróbio, incluindo tratamento de efluente de origem vegetal e respirometria.

Tabela 2 – Reagentes e concentrações encontrados na literatura para adição de nutrientes em processo aeróbio

Reagente	Concentração (mg/L)											
MgSO ₄ .7H ₂ O	24,75	2,0	5,42	26	50	22,5	50	-	106,5	50	100*	166*
CaCl ₂ .2H ₂ O	30,25*	4,0	6,63	7,0*	100	27,5*	-	0,75*	55,13	20*	-	412*
FeCl ₃ .6H ₂ O	0,275	-	10,54	-	2,0	0,25	-	0,24	-	20*	-	2,3*
KH ₂ PO ₄	9,35	-	2,86	69	173	8,5	130	0,6	340	150	3000	-
K ₂ HPO ₄	23,93	28	-	138	223	21,75	-	-	680	-	7000	-
Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	36,74	-	0,05	-	-	33,4	-	-	-	-	-	-
NH ₄ Cl	1,87	-	20,87	52	-	1,7	-	-	-	500	-	6,8
NaCl	-	7,0	-	-	-	-	200	-	-	-	100	-
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	-	-	1,0	-	-	10*	-	48	5,1	-	-
ZnSO ₄ .7H ₂ O	-	-	-	1,0	-	-	-	-	20,53	10,7	-	-
MnSO ₄ .7H ₂ O	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
NaHCO ₃	-	-	-	83,2	-	-	100	595	-	-	-	-
Na ₂ EDTA.2H ₂ O	-	-	-	-	3,0*	-	-	-	13,9	-	-	-
H ₂ MoO ₄	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	2,4	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	-	-	500	-	-	233	-	-	250	-
Fonte	Zenaitis, Sandhu e Duff (2002)	Isidori <i>et al.</i> (2004)	Diez <i>et al.</i> (2005)	Rivas <i>et al.</i> (2000)	Beccari <i>et al.</i> (2002)	Yeber <i>et al.</i> (1999)	Kargi e Özmiğçi (2002)	Fdz-Polanco <i>et al.</i> (2000)	Çinar (2004)	Kim e Pagilla (2003)	Park <i>et al.</i> (2003)	Dircks <i>et al.</i> (1999)

(continua)

* Não especificado se o reagente é hidratado ou anidro

Tabela 2 (conclusão) – Reagentes e concentrações encontrados na literatura para adição de nutrientes em processo aeróbio

Reagente	Concentração (mg/L)				
MgSO ₄ .7H ₂ O	-	-	106,5	26	50
CaCl ₂ .2H ₂ O	-	0,75*	55,13	80*	20*
FeCl ₃ .6H ₂ O	75*	0,24	-	-	20*
NH ₄ Cl	500	-	-	-	500
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,05*	-	20,53	0,05	10,7
MnSO ₄ .7H ₂ O	0,03*	-	-	-	-
MgCl ₂ .6H ₂ O	100*	6,7	-	394	-
KCl	-	-	-	210	-
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,2	-	0,38	-	-
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,01	-	-	-	-
KI	-	-	-	0,027	-
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	50*	-	-	-	0,2
NiCl ₂	0,02	-	-	-	-
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,03	-	0,1525	0,056	-
H ₃ BO ₃	-	-	0,04	0,11	-
MnSO ₄ .H ₂ O	-	-	2,89	0,62	1,5
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	-	48	0,55	-
CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	0,7375	0,11	0,4
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	-	-	0,135	-
Fonte	Vijaya e Sandhya (2003)	Fdz-Polanco <i>et al.</i> (2000)	Çinar (2004)	Harper, Bernhardt e Newfield (2006)	Kim e Pagilla (2003)

* Não especificado se o reagente é hidratado ou anidro

3.4.3 Emprego de fungos

Os fungos, assim como as bactérias, podem ter a capacidade de produzir a enzima tanase (fundamental na degradação de galotaninos) em meio contendo taninos. No tratamento biológico de efluente de curtume, empregando fungos, predominam os gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*. Além disso, outros fungos como *Chaetomium*, *Fusarium* e *Trichoderma* também são capazes de degradar este tipo de efluente (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998). De acordo com os mesmos autores, as rotas metabólicas de degradação dos taninos causada por fungos são similares às rotas de bactérias aeróbias.

Ettayebi *et al.* (2003) verificaram o uso de *Candida tropicalis* YMEC14 para tratar efluente da fabricação de azeite de oliva com operação em batelada e em escala de bancada. Foram testados leito fixo e crescimento microbiano disperso, além da influência da temperatura e do uso de co-substrato (hexadecano). A eficiência de remoção de DQO e de polifenóis foi, respectivamente, 70% e 55% para ciclo de fermentação de 24 h, a 40 °C, com levedura imobilizada e efluente contendo hexadecano.

O uso de fungos em biodisco para tratar resíduo líquido da fabricação de papel e celulose, tanto em escala laboratorial como piloto, foi avaliado por Selvam *et al.* (2002). Empregando a espécie *Fomes lividus* em escala laboratorial, para tempo de incubação de 10 dias a DQO final foi de 1984 mg/L, que representa 59% da DQO inicial; para escala piloto e tempo de incubação de 7 d o resultado obtido foi o mesmo. No caso da espécie *Trametes versicolor*, a DQO final foi de 2240 mg/L (67% da DQO inicial) para escala laboratorial e tempo de incubação de 10 d; já para escala piloto e tempo de incubação de 7 d, obteve-se DQO residual de 2313 mg/L, que representa 69% da DQO inicial.

3.4.4 Aplicação do sistema de lodos ativados

A modalidade de lodos ativados mais empregada no tratamento de efluente contendo tanino é a convencional, podendo se atingir desempenho razoável na redução de material orgânico. Diez *et al.* (2002) verificaram fatores operacionais e influência dos nutrientes para tratar efluente do processo de branqueamento do papel Kraft através de um sistema de lodos ativados convencional em escala de bancada. Os valores de COV variaram de 0,4 a 1,4 kg/m³.d para DBO e de 0,7 a 6,0 kg/m³.d para DQO. Operando-se com TDH de 10 h, o efluente bruto apresentou DQO de 1208 ± 415 mg/L e taninos e ligninas na concentração de 52 ± 7 mg/L. A remoção de taninos e ligninas foi entre 51,2 e 13,2% para a faixa de TDH entre 10,0 e 4,5 h, enquanto a de DQO chegou a atingir 58,2% para TDH entre 16 e 6 h. Os

mesmos autores também realizaram testes de toxicidade usando *Daphnia* e mostraram que o efluente bruto era tóxico, porém o deixava de ser depois de tratado biologicamente (para tempos de detenção hidráulica na faixa entre 16 e 6 h).

Lazaretti, Campos e Nogueira (2000) avaliaram o efeito da adição de microrganismos selecionados para um sistema de lodos ativados em escala plena tratando água residuária de indústria de papel e celulose. Os valores médios de COV foram de 1,0 a 1,4 kgDQO/m³.d e a remoção média de DQO esteve entre 40 e 50%.

Suvilampi e Rintala (2004) conseguiram bom desempenho para lodos ativados em todas as condições operacionais testadas. Os autores realizaram um estudo comparativo entre reator aeróbio com meio suporte e sistema de lodos ativados no tratamento termofílico (46 a 60°C) de efluente de fabricação de papel e celulose em escala piloto. Também foi feita comparação entre o tratamento termofílico de escala piloto e um sistema mesofílico (30 a 35 °C) de lodos ativados de escala plena. O efluente utilizado para a escala piloto possuía DQO média de 1250 mg/L. No caso do tratamento termofílico com lodos ativados (COV médio igual a 2,2 kgDQOfiltrada/m³.d) atingiu-se remoção de DQO filtrada até 85%. Para lodos ativados mesofílico (COV de 0,7-1,0 kgDQOfiltrada/m³.d) a redução média de DQO foi igual a 89%.

Por outro lado, resultados insatisfatórios também ocorrem para o processo convencional. Benitez *et al.* (2003b) avaliaram o emprego de lodos ativados em escala laboratorial para tratar água residuária do processo de fabricação de rolha a partir de cortiça. Os valores médios de DQO e fenóis totais do efluente bruto eram, respectivamente, 1900 e 290 mg/L. O TDH empregado variou de 96 a 24 h. Para valores iniciais de DQO de 1,73 a 1,89 g/L, fenóis totais de 0,23 g/L e COV entre 0,4 e 1,7 gDQO/L.d, a remoção de DQO foi de apenas 13-37%, enquanto a de fenóis totais foi 20-32%. Estes dados obtidos evidenciam a inibição causada por compostos fenólicos, inclusive os taninos.

A opção pelos sistemas de aeração prolongada, bateladas seqüenciais ou *jet-loop* pode acarretar em melhores resultados.

Lodo ativado com bateladas seqüenciais (escala de bancada) tratando despejo líquido pré-decantado de fabricação de papel foi estudado por Franta *et al.* (1994). Dois reatores foram operados com DQO ajustada de 1000 mg/L e ciclo de operação de 8 h, em que o tempo de retenção celular adotado foi de 10 d para um reator e de 20 d para o outro. Além disso, outro reator recebeu 3000 mg/L de DQO e foi operado com ciclo de 24 h e idade do lodo de 20 d. A remoção de DQO variou de 80 a 95%. Aparentemente a idade do lodo ou o ciclo de operação não influenciaram os valores de DQO de saída dos três reatores. Houve detecção de

compostos refratários no efluente tratado (principalmente compostos aromáticos provenientes de lignina), indicando baixa eficiência na degradação de substâncias de cadeia longa.

Franta e Wilderer (1997) estudaram fatores influentes na composição e concentração de residuais orgânicos através de sistema de lodos ativados com bateladas sequenciais (escala de laboratório) e utilizando efluente de indústria de papel. Os parâmetros de operação avaliados foram DQO afluente, ciclo de operação (tempo total de operação), tempo de retenção celular e tempo de enchimento do reator. Estes pesquisadores detectaram que, quanto maior o tempo de enchimento (mantendo constante o ciclo de operação), maior o valor de DQO efluente. Para ciclo de operação de 12 h, DQO afluente de 1,5 g/L e COV de 1,2 kgDQO/m³, a redução média de DQO foi igual a 94%. Aplicando DQO de entrada igual a 1,0 g/L, COV igual a 1,2 kgDQO/m³.d e idade do lodo variando entre 7,5 e 40 d, a redução de DQO foi praticamente constante, mostrando que a idade do lodo não influenciou na eficiência do processo.

O tratamento de despejo líquido da produção de vinho foi avaliado por Fumi *et al.* (1995). Os autores usaram sistema de lodos ativados com aeração prolongada, módulos em série e em escala industrial. A DQO média obtida na caracterização da água residuária bruta foi de 4600 mg/L. Na operação com TDH de 7 d, uso de 3 módulos em série (70 m³ cada) e COV médio de 0,6 gDQO/L.d, obteve-se remoção média de DQO igual a 99%.

Petruccioli *et al.* (2002) empregaram um sistema de lodos ativados denominado *jet-loop* para tratar o efluente da produção de vinho em escala de bancada. De acordo com os autores, esse sistema diferenciado apresenta melhor transferência de massa e boa conversão biológica. Para a faixa de COV entre 1,4 e 4,0 kgDQO/m³.d, as remoções de DQO obtidas foram as mais elevadas (entre 96 e 98%). Além disso, a remoção de polifenóis foi superior a 75% durante quase todo o experimento.

3.4.5 Combinação de processos biológicos

Kortekaas *et al.* (1998) testaram tratamento de despejo líquido da fabricação de papel a partir de *Cannabis sativa* L. empregando reator UASB seguido de lodos ativados convencional, ambos em escala de bancada. O sistema sequencial possuía recirculação do efluente aeróbio para diluir a entrada do tratamento anaeróbio. Para efeito de comparação, também foi analisado o tratamento apenas com reator UASB ou apenas com lodos ativados. A água residuária bruta possuía 55 gDQO/L. Empregando tratamento combinado, obteve-se remoção média de DQO igual a 72% para COV de 3,6 gDQO/L.d e concentração afluente de

20 gDQO/L. Por outro lado, a remoção de DQO foi de apenas 18% com o reator anaeróbio (COV igual a 13 gDQO/L.d). A eficiência no tratamento com lodos ativados foi similar à do tratamento seqüencial, com remoção média de DQO de 62 a 78% para DQO de entrada igual a 20 g/L e COV igual a 3,7 gDQO/L.d.

Aggelis, Gavala e Lyberatos (2001) analisaram o tratamento anaeróbio-aeróbio de despejo líquido do processamento de azeite de oliva e azeitona verde. Nos dois processos o regime de alimentação foi em batelada seqüencial. Para a situação de COV igual a 0,47 gDQO/L.d, DQO de entrada de 23,5 g/L e concentração de polifenóis inicial de 1,11 g/L para o tratamento anaeróbio, e COV de 2,94 gDQO/L.d, DQO inicial de 14,7 g/L e concentração afluyente de polifenóis igual a 0,97 g/L para o tratamento aeróbio, a remoção total de polifenóis foi igual a 30%, enquanto a de DQO foi de aproximadamente 84%. A maior parte da remoção ocorreu na etapa aeróbia (17% de polifenóis e 54% de DQO).

3.5 Combinação de processos físicos, químicos e biológicos

O uso unicamente de processo biológico pode acarretar em toxicidade ou baixa remoção de matéria orgânica devido à recalcitrância de efluentes de origem vegetal. Com relação ao tratamento físico-químico é razoável que não ocorra completa mineralização do efluente bruto ou ainda que ocorra apenas formação de compostos mais simples, porém sem redução significativa de DQO. No caso do efluente contendo taninos, pode-se optar pela remoção do material tóxico e/ou recalcitrante ou transformação do mesmo em compostos de cadeias mais simples através de pré-tratamento físico-químico, facilitando a retirada de matéria biodegradável em uma etapa biológica subsequente.

Utilizando despejo líquido proveniente do processo de extração de azeite, Sabbah, Marsook e Basheer (2004) avaliaram o efeito do pré-tratamento físico-químico na eficiência da digestão anaeróbia. O efluente bruto apresentava DQO média igual a 148 g/L e concentração média de fenóis igual a 2210 mg/L. A remoção de DQO no reator anaeróbio em batelada, para concentração inicial de 35 gDQO/L, foi de 40 para 58% com o pré-tratamento por meio de filtro de areia, e de 40 para 68% utilizando filtro de areia mais adsorção com carvão ativado em pó. O uso de carvão ativado contribuiu significativamente na remoção de polifenóis e, conseqüentemente, na redução da toxicidade causada pelo efluente bruto.

Tadesse, Green e Puhakka (2004) analisaram a influência de parâmetros no tratamento de efluente de curtume através de sistema avançado de lagoas de estabilização integradas (AIWPS®), que consiste de lagoa facultativa avançada, lagoa facultativa secundária e lagoa

de maturação, tudo em escala piloto. A lagoa avançada possui maior profundidade e volume útil em comparação com as outras lagoas, além de conter um cilindro de fermentação submerso. O efluente bruto passava por uma etapa de tratamento preliminar em um tanque de sedimentação horizontal de duas câmaras. Para valores de COV iguais a 1,95 (lagoa avançada), 0,39 (lagoa secundária) e 0,44 gDQO/L.d (maturação), a remoção total de DQO foi 90% (DQO do efluente bruto de 7937 mg/L) e a maior fração removida ocorreu na lagoa facultativa avançada.

Benitez *et al.* (2003a) fizeram um estudo cinético no tratamento de despejo líquido da fabricação de vinho em escala de bancada. Os sistemas utilizados foram ozonização e lodos ativados, ambos em regime de batelada e também de fluxo contínuo. O efluente bruto apresentava DQO em torno de 24,5 g/L e a temperatura de operação adotada foi igual a 25°C. Na etapa do experimento em que se empregou reator com ozônio (TDH de 6 h) seguido de reator biológico (TDH de 48 h), a redução de DQO foi baixa (39%).

Caso as substâncias recalitrantes não afetem o tratamento biológico, outra opção é deixar o tratamento físico-químico como última etapa ou empregá-lo em uma fase intermediária.

Empregando água residuária da produção de azeitona verde, Kyriacou *et al.* (2005) avaliaram o desempenho de sistema combinado (escalas laboratorial e piloto) que consistia de reator inoculado com o fungo *Aspergillus niger* seguido de eletrólise na presença de H₂O₂ e coagulação com cal virgem. Para o tratamento em escala piloto, DQO afluente ao sistema igual a 17100 mg/L, batelada inicial de 7 dias do reator biológico, eletrólise por 1 h com H₂O₂, coagulação com cal e sedimentação por 20 h, a remoção global de DQO foi igual a 98%. A etapa biológica foi a maior responsável por esta remoção, com o valor de 71%.

Dhouib *et al.* (2006) trataram resíduo líquido de indústria de azeite de oliva em escala piloto empregando reator aeróbio com fungos seguido de filtro anaeróbio e ultrafiltração. O processo aeróbio consistia de reator-coluna com fungos da espécie *Phanerochaete chrysosporium* em meio disperso. A operação do reator com fungos ocorreu com TDH entre 3 e 5 d e COV entre 14,0 e 33,3 gDQO/L.d. O filtro anaeróbio foi operado de maneira semi-contínua (o bombeamento para o filtro era feito seis vezes por dia) com COV variando de 2 a 8 gDQO/L.d. A DQO de entrada do sistema ficou na faixa de 70-100 g/L. A eficiência de remoção de DQO atingida no reator com fungos variou entre 20 e 50%. No filtro anaeróbio a remoção média foi de 65% com relação a DQO de saída do reator aeróbio. Por fim, a remoção atingida com a ultrafiltração foi igual a 36-58% com relação a DQO residual da etapa biológica (21,9 g/L).

O tratamento combinado de efluente primário de estação de tratamento de resíduos líquidos de curtume foi testado por Di Iaconi *et al.* (2002). Primeiramente o efluente passava por processo anóxico seguido de aeróbio em reator de batelada seqüencial com leito fixo. Em seguida, uma fração do efluente pré-tratado biologicamente era ozonizada. Por fim, esta fração era recirculada ao reator biológico para passar novamente por processo anóxico e aeróbio. O volume útil do reator biológico era de 16 L, enquanto o do reator de ozonização era igual a 10 L. A temperatura de operação foi de 20°C e os valores de DQO do efluente primário variavam de 3500 a 4000 mg/L. O valor de COV da etapa biológica foi de 1,6 kgDQO/m³.d com ciclo de operação igual a 8 h. Os autores conseguiram atingir valores altos de redução de DQO (93-97%).

A disposição de efluentes no solo é uma modalidade de tratamento em que interações físico-químicas e biológicas ocorrem concomitantemente. Cabrera *et al.* (1996) estudaram a aplicação desta modalidade para despejo líquido proveniente da produção de azeite de oliva. Em experimento com um recipiente de 0,25 m × 0,25 m × 1,00 m preenchido com solo de calcário e outro recipiente de mesmas dimensões, porém com solo compactado de calcário e recebendo o lixiviado do primeiro, a DQO removida foi de até 99,9%, sendo a DQO de entrada igual a 104 g/L, o tempo de operação igual 2 anos e a taxa de infiltração média por recipiente igual a 750 L/m².ano.

Pelo que foi exposto neste sub-item, é notável a maior eficiência na integração de tratamento físico-químico e biológico comparando-se à combinação apenas de processos biológicos. As desvantagens da combinação de processos físicos, químicos e biológicos em relação à adoção de processo único (seja físico-químico ou biológico) são o aumento da demanda operacional (incremento de equipamentos e unidades), dos custos operacionais (energia, produtos químicos) e do investimento de implantação.

3.6 Considerações finais

São perceptíveis a ampla gama de modalidades de tratamento e a variedade de resíduos líquidos que contêm taninos na composição, os quais são originados basicamente de processos com matéria-prima de origem vegetal.

Apesar dos casos de inibição no tratamento anaeróbio e de resultados satisfatórios com tratamento aeróbio (incluindo lodos ativados), para valores elevados de carga orgânica volumétrica o processo anaeróbio é mais eficiente. Uma opção atrativa é a combinação de processos biológicos com físico-químicos.

Como os taninos podem apresentar recalcitrância ou toxicidade para o tratamento biológico, uma alternativa é removê-los antecipadamente da água residuária através de processos como ozonização, filtração-adsorção e coagulação-sedimentação-filtração e isolá-los, se possível, para aplicações na indústria, fins comerciais e pesquisa em saúde humana. Caso os taninos não interfiram na eficiência da etapa biológica, outra possibilidade é a recuperação dos mesmos no efluente tratado ou a simples remoção com tratamento avançado (ozonização, adsorção, irradiação ultra-sônica). A recuperação de taninos em escala industrial poderia ser bem dispendiosa devido à quantidade e variedade de produtos e reagentes a serem utilizados para tal fim. Possivelmente a simples eliminação ou degradação de taninos por processo físico-químico seria mais vantajosa em termos de gastos com operação. Porém deve-se levar em conta o valor agregado ao tanino recuperado do efluente. O ideal é se realizar um estudo econômico-financeiro mais aprofundado e detalhado sobre o assunto.

Inicialmente, a pesquisa com o resíduo líquido proveniente do beneficiamento da casca de coco verde envolveria apenas reator biológico com fungos e UASB. Como o sistema de lodos ativados é bastante difundido no tratamento de efluentes industriais (inclusive recalcitrantes) e existe a possibilidade de se atingir resultados satisfatórios (de acordo com os trabalhos analisados), optou-se por incluí-lo na pesquisa geral com LCCV e, particularmente, neste experimento. Como não existem trabalhos publicados sobre o tratamento do efluente em questão, escolheu-se o sistema convencional por ser a modalidade de lodos ativados mais tradicional e consolidada.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local do experimento

O trabalho experimental foi realizado na Embrapa Agroindústria Tropical em Fortaleza-CE, sendo que a operação do sistema de lodos ativados foi realizada no Laboratório de Gestão Ambiental e os parâmetros físicos e químicos foram determinados no Laboratório de Físico-química de Alimentos.

4.2 Coleta de LCCV

O coco verde descartado era obtido nas imediações da Embrapa Agroindústria Tropical ou no Mercado São Sebastião, que se localiza no centro de Fortaleza-CE e comercializa alimentos frescos.

Primeiramente o coco passava por uma máquina trituradora. Em seguida o material triturado era colocado em uma máquina de prensagem que gera o LCCV (líquido da casca de coco verde) bruto. Ambas as máquinas eram em escala piloto e se localizavam no interior da Embrapa Agroindústria Tropical (Figuras 3 e 4). A extração do LCCV era realizada em média três vezes por semana.



Figura 3. Máquina trituradora de casca de coco verde



Figura 4. Máquina de prensagem da casca de coco triturada

O LCCV bruto passava por uma peneira para reter os sólidos mais grosseiros e, em seguida, era mantido em repouso por 30 minutos para sedimentação e flotação dos sólidos. Por fim, extraía-se a fase líquida para utilização como efluente de entrada do sistema de lodos ativados.

4.3 Preparação do efluente sintético

A água residuária sintética consistia de sacarose, macronutrientes e micronutrientes. A opção pela sacarose se deve à facilidade de aquisição e praticidade do produto. A relação DBO:N:P empregada foi de 100:5:1 (DIEZ *et al.*, 2002), sendo que os compostos inicialmente utilizados como fonte de nitrogênio e fósforo foram, respectivamente, uréia (NH_2CONH_2) e superfosfato simples ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), também usados por Santos (2001). Devido a dificuldades com o manuseio, o superfosfato simples foi substituído por fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4), que foi utilizado por Aggelis, Gavala e Lyberatos (2001).

Com relação aos nutrientes restantes, optou-se pelos reagentes mais encontrados na literatura (Tabela 2), sendo as concentrações determinadas pela média dos valores mais encontrados que fossem próximos entre si (Tabela 3). Outro fator que influenciou na escolha do reagente foi a disponibilidade imediata no comércio.

Para manter o pH do efluente sintético entre 6,5 e 7,5 utilizou-se bicarbonato de sódio (NaHCO_3) a 2 g/L.

Tabela 3 – Reagentes e valores de concentração adotados para adição de nutrientes complementares no efluente sintético

Reagente	Concentração (mg/L)
K ₂ HPO ₄	25
MgSO ₄ .7H ₂ O	25
CaCl ₂ .2H ₂ O	5,3
FeCl ₃ .6H ₂ O	0,3
ZnSO ₄ .7H ₂ O	16
MnSO ₄ .H ₂ O	2,0
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0,2
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,3
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,01
NiCl ₂	0,02
H ₃ BO ₃	0,08

4.4 Ensaio de respirometria

Este ensaio consiste na determinação da taxa de consumo de oxigênio ao longo do tempo e tem várias utilidades, dentre elas determinar a atividade do lodo em termos da taxa máxima de utilização do material orgânico, a toxicidade de efluentes industriais e a cinética do sistema de lodos ativados. De acordo com Van Haandel e Marais (1999), a equação (2) representa a medida da taxa de consumo de oxigênio:

$$TCO = \frac{OD_1 - OD_2}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

em que:

TCO = taxa de consumo de oxigênio (mgO₂/L.min);

OD₁ = concentração de oxigênio dissolvido inicial (mgO₂/L);

OD₂ = concentração de oxigênio dissolvido final (mgO₂/L);

t₂ – t₁ = intervalo de tempo adotado para medição (min).

Para esta etapa do trabalho utilizou-se como reator um fermentador com volume útil de aproximadamente 2 L (Figura 5). O fornecimento de oxigênio era realizado através de minicompressor de ar, com pedra porosa para difusão das bolhas. A agitação da amostra contendo lodo e efluente era garantida por uma haste com paletas e hélice ligada a um motor que fica na parte superior do suporte do fermentador. A velocidade de rotação da turbina era mantida no nível mínimo para não provocar oxigenação superficial significativa. A

concentração de oxigênio dissolvido era detectada por meio de um oxímetro YSI modelo F-1550A.



Figura 5. Equipamento empregado no teste de respirometria

A medição de TCO foi feita manualmente. Inicialmente promovia-se aeração até se obter 3 mgO₂/L. Em seguida paralisava-se o fornecimento de ar e media-se o intervalo de tempo da depleção até 1 mgO₂/L (SILVA FILHO *et al.*, 2004). O intervalo de tempo adotado entre as medições do decaimento de OD era igual ou superior a 5 min, dependendo do tempo de decaimento medido.

O ensaio de respirometria deste trabalho foi dividido em partes nas quais, para cada composição de efluente (0%, 25%, 50%, 75% e 100% de LCCV em termos de carga orgânica), se verifica o valor máximo de TCO, o nível de toxicidade devido ao LCCV e indicação de inibição permanente. Durante todo o ensaio foi utilizada aliltiouréia (ATU) a 12 mg/L para inibir a nitrificação no fermentador. Esta concentração é a mesma adotada por Macé *et al.* (2006), que trabalharam com sobrenadante proveniente de digestor anaeróbio de resíduo sólido municipal cuja concentração de nitrogênio era de 1118 mg/L, valor este de

mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas no efluente sintético, efluente composto (LCCV + efluente sintético) e LCCV puro, todos com correção nutricional.

4.4.1 Ensaios preliminares

4.4.1.1 Escolha da DQO a ser aplicada no fermentador

Foram testados diferentes valores de DQO no fermentador imediatamente após adição de efluente sintético (67, 167, 667, 1333 e 2000 mg/L). Os fatores que influenciaram na escolha da DQO a ser empregada nos testes foram o tempo total de ensaio e o valor máximo de TCO atingido. Com base no valor de DQO escolhido, no volume útil do fermentador, no valor aproximado de concentração de lodo no fermentador (SSV) e nos valores de DQO do efluente sintético e do LCCV adotou-se uma relação alimento/microrganismo (mgDQO/gSSV) semelhante para todas as composições testadas (25, 50, 75 e 100% de LCCV). Como a DQO aplicada no fermentador deve ser a mesma para efeito de comparação, o volume de efluente adicionado é inversamente proporcional à concentração de LCCV.

Depois de alguns ensaios preliminares de toxicidade com base no valor original adotado de DQO, novamente foram testados diferentes valores de DQO imediatamente após a adição de efluente sintético (1333, 2000, 2667, 4000 e 6667 mg/L) com o objetivo de se obter um valor mais representativo de TCO máxima com efluente sintético.

4.4.1.2 Verificação da influência de leveduras na respirometria

Para verificar possível presença de leveduras no LCCV, realizou-se contagem de leveduras com amostra de efluente *in natura* de acordo com Silva e Amstalden (1997) e com LCCV esterilizado em autoclave a 110 °C e pressão de 0,5 atm por 20 minutos.

4.4.1.3 Teste de linearidade da taxa de consumo de oxigênio

Foi feito um teste de linearidade para verificar a legitimidade da medição manual do decaimento de OD de 3 para 1 mg/L e assim justificar os resultados aleatórios dos testes preliminares de respirometria. Para o teste de linearidade empregou-se efluente sintético com DQO de 1333 mg/L no fermentador. A medição de OD era feita em intervalos de 10 s, sendo iniciada quando o oxímetro indicava 3 mg/L e finalizada assim que a concentração atingia 1 mg/L. Para o cálculo da TCO em um dado tempo *t* de duração do ensaio, a medição de OD durante o decaimento de 3 para 1 mg/L era realizada 3 vezes.

4.4.2 Lodo utilizado no ensaio de respirometria

Nos testes preliminares de toxicidade o lodo era proveniente do reator de fluxo contínuo enquanto este era alimentado apenas com efluente sintético. Estes ensaios preliminares foram iniciados depois de 47 dias com o sistema de lodos ativados em regime de fluxo contínuo.

Como era necessário iniciar a alimentação do sistema de lodos ativados com LCCV, optou-se pelo cultivo de lodo “virgem” (alimentado somente com efluente sintético e que nunca tivesse recebido LCCV) para continuar os ensaios de respirometria. Aproximadamente 20 L de licor misto foram retirados do reator de fluxo contínuo (ainda alimentado com efluente sintético) para inocular um reator em batelada de 60 L. Este inóculo passou a ser a fonte de lodo para o teste de TCO. Além disso, ficou garantido maior controle operacional do lodo usado na respirometria. O reator em batelada recebia efluente sintético uma vez por dia (volume e concentração com base no valor de COV de 0,5 gDQO/L.d) e a aeração era monitorada para que a concentração de OD ficasse acima de 2 mg/L. Quando necessário, a aeração era paralisada, esperava-se 10 minutos para sedimentar o lodo e uma parte do efluente decantado era retirado para garantir um volume de licor misto aproximadamente constante no reator em batelada.

4.4.3 Ensaio de toxicidade causada pelo LCCV

Com a confirmação da presença de leveduras no LCCV e da influência das mesmas na determinação de TCO (ver APÊNDICE B), optou-se por realizar o teste de toxicidade com LCCV esterilizado a 110 °C por 20 minutos para eliminar a interferência de leveduras, e também com LCCV *in natura*, já que o efluente contendo LCCV não seria esterilizado antes de ser colocado no reator de fluxo contínuo.

Primeiramente 2 L de licor misto eram colocados dentro do fermentador. Em seguida adicionavam-se 24 mg de ATU e ligavam-se o agitador e o aerador. Por fim media-se a TCO até se atingir o patamar indicativo de respiração endógena (TCO constante).

Depois de se atingir a respiração endógena do lodo, desligavam-se o aerador e o agitador para sedimentar o lodo do fermentador por 15 min. Após isso parte do sobrenadante era retirado com o auxílio de seringa e mangueira de silicone, sendo o volume extraído igual ao volume de efluente a ser adicionado. O aerador e o agitador eram acionados novamente e em seguida adicionavam-se 24 mg de ATU. Desligava-se o aerador e quando o oxímetro

indicava concentração de OD igual a 3,20 mgO₂/L adicionava-se efluente ao fermentador e a medição de TCO era imediatamente iniciada. Do perfil de respirometria realizado aproveitava-se o valor máximo de TCO para os cálculos de inibição. Depois de se atingir a respiração endógena, coletavam-se 200 mL de licor misto utilizando seringa e mangueira de silicone para determinar sólidos suspensos voláteis (SSV) e efetuar o cálculo da porcentagem de inibição de acordo com a equação citada por Ricco *et al.* (2004):

$$\% \text{ inibição} = \left(1 - \frac{TCO_{Ect}^{\max}}{TCO_{Ees}^{\max}} \right) \times 100 \quad (3)$$

em que:

TCO_{Ect}^{\max} = taxa de consumo de oxigênio específica máxima da composição testada, dada pela razão entre TCO máxima e concentração de lodo (mgO₂/gSSV.d);

TCO_{Ees}^{\max} = taxa de consumo de oxigênio específica máxima do efluente sintético, dada pela razão entre TCO máxima e concentração de lodo (mgO₂/gSSV.d).

4.4.4 Verificação de inibição permanente causada pelo LCCV

Nesta etapa do teste de biodegradabilidade aeróbia era observado se o valor máximo de TCO específica (TCO_e) do controle era novamente atingido, indicando uma possível “seqüela” causada pela adição de LCCV ao fermentador. Continuando o procedimento do item 4.3.3, 24 mg de ATU eram adicionados ao fermentador. Em seguida 200 mL de efluente sintético eram colocados dentro do fermentador quando a leitura de OD indicava 3,20 mgO₂/L. Por fim, media-se imediatamente o perfil de TCO até que não ocorresse mais aumento da TCO. Novamente aproveitava-se o valor máximo de TCO obtido para os cálculos feitos a partir da equação (2).

4.4.5 Análise estatística

Para avaliar a representatividade dos dados obtidos na respirometria, foram ajustados modelos de regressão (DRAPPER; SMITH, 1981) para cada tipo de LCCV no ensaio de toxicidade de acordo com a equação (4):

$$Y_{ij} = \alpha + \beta \cdot X_i + \varepsilon_{ij} \quad (4)$$

em que:

Y_{ij} = taxa de consumo de oxigênio específica máxima ($\text{mgO}_2/\text{gSSV.d}$) correspondente à concentração i ($i=1,2,3,4,5$) e repetição j ;

α = coeficiente linear;

β = coeficiente angular;

X_i = porcentagem de LCCV no efluente composto;

ε_{ij} = erro aleatório associado a cada observação.

Foram utilizadas duas repetições para 50% e 100% de LCCV e uma repetição para as demais porcentagens. O intervalo de confiança adotado para este trabalho foi de 95%, enquanto o máximo valor-P aceitável para verificação de significância foi de 0,05.

Os parâmetros estatísticos foram estimados pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o procedimento REG do SAS *System* (SAS INSTITUTE INC., 2000). Os modelos obtidos para cada tipo de LCCV foram comparados utilizando os intervalos de confiança para os parâmetros calculados a partir da regressão.

Para os dados obtidos com o ensaio de inibição permanente, foram ajustados modelos semelhantes ao da equação (4), porém Y_{ij} é a TCOe máxima obtida aplicando o efluente controle após a realização do teste de toxicidade com LCCV para concentração i e com repetição j .

Nos casos em que os modelos ajustados para cada tipo de LCCV foram semelhantes, ajustou-se um modelo único, independente do tipo de efluente.

4.5 Dimensionamento do sistema de tratamento

O sistema de lodos ativados foi projetado de acordo com Van Haandel e Marais (1999) com algumas modificações e acréscimos (ver APÊNDICE A). Os principais valores do dimensionamento estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dimensões do sistema de lodos ativados utilizado no experimento

	Tanque de aeração	Tanque de decantação
Diâmetro (m)	0,49	0,38
Altura útil (m)	0,60	0,70
Altura útil do cilindro (m)	-	0,30
Altura do cone (m)	-	0,40
Volume útil (L)	115	49

A principal dificuldade encontrada durante o dimensionamento foi o baixo valor do volume calculado para o decantador devido à vazão afluyente pequena. Para facilitar a operação o decantador foi superdimensionado.

4.6 Aparato do sistema de lodos ativados

O reator e o decantador foram confeccionados em fibra de vidro pela ACS Fibras. Utilizaram-se, inicialmente bombas dosadoras *LMI Milton Roy* modelo P133-398TI para adicionar efluente ao reator e recircular o lodo. Em seguida as mesmas foram substituídas por bombas dosadoras *Injetronic V-6*.

Inicialmente o fornecimento de ar foi garantido através de microcompressores de ar, sendo que a distribuição das bolhas de ar era feita por pedras porosas e mangueiras porosas flexíveis localizadas no fundo do reator. Depois de 189 dias de regime em fluxo contínuo, os microcompressores foram substituídos por um compressor da marca *Schulz* modelo MSV-6/30 com vazão de ar variando de 141 a 170 L/min e potência de 1,0 CV. Por fim, no 199º dia de regime em fluxo contínuo, foi utilizado um compressor radial de ar de 0,5 CV.

Inicialmente a mistura do licor misto era promovida através de uma hélice ligada a um motor. Depois o conjunto motor-hélice foi desativado e a própria aeração era a responsável pela agitação do licor misto.

No começo do experimento com regime de fluxo contínuo, o efluente de alimentação do sistema era previamente refrigerado e o efluente de saída ficava em temperatura ambiente. Depois de 173 dias de regime em fluxo contínuo ambos os efluentes passaram a ser mantidos a 4 °C.

A configuração do sistema de tratamento é mostrada nas Figuras 6 e 7.

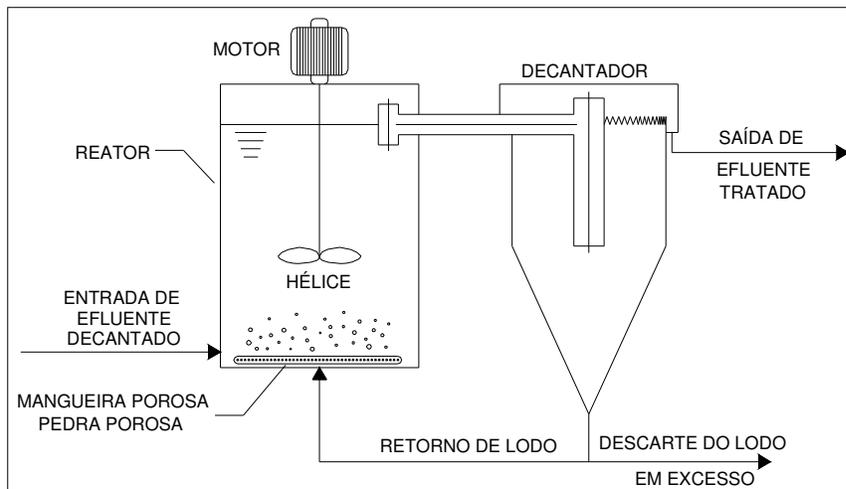


Figura 6. Esquema simplificado do sistema de lodos ativados



Figura 7. Sistema de lodos ativados utilizado na pesquisa

4.7 Adaptação do sistema de lodos ativados

4.7.1 Inoculação do sistema

O inóculo utilizado no experimento foi obtido do tanque de aeriação do sistema de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do Shopping Center Iguatemi (Fortaleza, CE) que recebe esgoto doméstico.

O reator foi alimentado primeiramente com água de torneira por 15 dias para verificar vazamentos nas conexões e adequar a vazão das bombas. Depois disso - já com o inóculo coletado - esvaziou-se o reator até o mesmo ficar com 20 a 30 L de água e adicionaram-se 30 L de lodo e 10 L de efluente sintético contendo sacarose e nutrientes. Em seguida, colocou-se

água de torneira até preencher completamente o reator. Não foi possível fazer a determinação de SSV da composição inicial do licor misto. O decantador não foi esvaziado, já que a água contida no mesmo seria totalmente substituída pelo efluente de entrada.

Como os parâmetros de operação da ETE do Shopping Iguatemi não foram repassados de imediato, estipulou-se uma carga orgânica volumétrica de 1,0 gDQO/L.d para o efluente sintético colocado no reator durante a inoculação, resultando em DQO de entrada igual a 26,67 g/L.

O sistema começou a receber efluente sintético de maneira contínua um dia após a inoculação.

4.7.2 Alimentação do sistema de lodos ativados com efluente sintético

Nos primeiros quatro dias de adaptação do reator em regime de fluxo contínuo o valor de COV adotado foi de 1,0 gDQO/L.d. O reator recebia apenas efluente sintético. Depois o valor de COV foi reduzido para 0,5 gDQO/L.d, que é o valor original ao qual o inóculo era submetido e que foi finalmente repassado 4 dias após a inoculação.

No começo da alimentação contínua do reator, o efluente de entrada era mantido em refrigeração entre 12 e 16 °C e o efluente de saída ficava em temperatura ambiente (22 a 32 °C).

4.7.3 Alimentação do sistema de lodos ativados com efluente composto

Depois de 120 dias de alimentação somente com efluente sintético, o LCCV (misturado com efluente sintético) foi adicionado gradualmente ao reator. Para adotar um valor inicial de porcentagem de LCCV (em termos de carga orgânica) a ser adicionado ao reator, utilizou-se o teste de toxicidade no ensaio de respirometria como parâmetro.

Iniciou-se o período de adaptação do reator ao LCCV com efluente composto contendo 25% de LCCV e 75% de efluente sintético em termos de carga orgânica. O sistema foi alimentado durante 36 dias com esta composição.

Em seguida iniciou-se um período de progressão uniforme na porcentagem de LCCV de 10 em 10%, começando com 30% até se atingir 100% (LCCV puro e sem diluição). Esta fase durou 17 dias, totalizando 53 dias de adaptação ao LCCV. A idéia inicial era aumentar a concentração de LCCV para 50%, 75% e, finalmente, 100%; porém talvez fosse necessário um tempo mínimo de aclimatação para cada porcentagem. Como o tempo disponível para

executar a operação era pequeno, optou-se pelo aumento da porcentagem de LCCV menos abrupto em um intervalo de tempo pequeno (16 dias).

Também houve correção nutricional (de acordo com a relação DBO:N:P adotada no item 4.3) com adição de N e P no efluente composto considerando-se as concentrações originalmente presentes no LCCV (282,4 mg/L de nitrogênio total e 32,3 mg/L de fósforo total). As determinações destes nutrientes foram realizadas no Laboratório Integrado de Águas de Mananciais e Residuárias do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará. Na fase final de adaptação, a temperatura de conservação dos efluentes de entrada e de saída do sistema era de aproximadamente 4 °C.

O hidróxido de sódio foi usado apenas no início da fase de alimentação com efluente composto (4 dias), pois se verificou que apenas NaHCO_3 a 6,0 g/L – aproximadamente uma relação de 1 g de NaHCO_3 para 10 g de DQO do LCCV – era suficiente para manter o pH entre 6,5 e 7,5.

O referencial para a contagem de tempo dos gráficos mostrados no item 5.4 foi o início da alimentação do reator com efluente composto.

4.8 Operação do sistema de lodos ativados

A operação do reator foi iniciada quando o efluente de alimentação do sistema passou a ser somente LCCV e durou 63 dias. A temperatura média do licor misto no reator era 29 °C. Havia correção nutricional com N (uréia) e P (fosfato de sódio dibásico) e tamponamento com NaHCO_3 . Não houve necessidade de correção de pH com NaOH pois a adição de NaHCO_3 era suficiente para manter o pH entre 6,5 e 7,5.

A princípio, o descarte de lodo no fundo do tanque de decantação era feito manual e diariamente.

Pouco tempo após o início da operação (13 dias), o conjunto motor-hélice foi desativado e a própria aeração era a responsável pela agitação do licor misto.

Os valores dos parâmetros de operação podem ser observados na Tabela 5 (ver APÊNDICE A).

Tabela 5 – Parâmetros de operação do sistema

Parâmetro	Valor	Unidade
Vazão afluyente	4,3	L/d
Vazão de recirculação do lodo	4,3	L/d
Vazão de descarte do lodo	0,8	L/d
Carga orgânica volumétrica	0,8 a 2,9	gDQO/L.d
Tempo de detenção hidráulica	26,7	d
Tempo de retenção celular	90	d

Para aumentar o fornecimento de ar, primeiramente foram adicionados ao sistema de aeração microcompressores mais potentes em termos de vazão de ar (3 dias de operação). Depois de 13 dias de operação os microcompressores foram trocados por um compressor de capacidade igual a 30 L e vazão de ar variando de 141 a 170 L/min. Por último instalou-se um soprador de ar em escala industrial usado em carcinicultura (23 dias de operação). Outra medida adotada foi a retomada do descarte diário de lodo. Nos 13° e 14° dias de operação descartou-se lodo do fundo do decantador, porém a concentração de lodo da linha de recirculação não era mais a mesma porque a vazão de recirculação passou a ser a máxima da bomba dosadora antes do início da fase de operação (como o tempo de detenção no decantador estava bem elevado, optou-se por aumentar a vazão de recirculação – de 0,18 para 7,57 L/h – para afetar o mínimo possível as bactérias estritamente aeróbias). A partir do 24° dia de operação o descarte foi realizado diretamente do reator.

4.9 Monitoramento do sistema de lodos ativados

O monitoramento do sistema ocorreu através de determinações físico-químicas do efluente de entrada e do de saída do sistema, além da verificação dos parâmetros operacionais Índice Volumétrico de Lodo (IVL), OD e temperatura do licor misto.

Os parâmetros físico-químicos, o método empregado e a periodicidade das determinações foram (exceto taninos totais): pH, potenciometria, cinco vezes por semana; DQO, método colorimétrico, duas vezes por semana; sólidos suspensos (SS), método gravimétrico, semanal. Estas determinações foram feitas de acordo com APHA (2005). A determinação de DQO era feita com amostras bruta e filtrada.

A determinação de taninos totais foi adaptada de Lowry, Rosebrough e Farr (1951) e era realizada 2 ou 3 vezes por semana. A solução padrão utilizada foi ácido tânico com concentração máxima de 100 mg/L e coeficiente linear igual a zero.

A concentração de OD e a temperatura eram medidas diariamente na parte superior do licor misto do reator através de um oxímetro YSI modelo F-1550A. A concentração mínima de OD adotada para este trabalho foi de 2,0 mgO₂/L (KORTEKAAS, 1998).

A determinação de IVL (VON SPERLING, 1997) era realizada semanalmente. Este parâmetro indica a capacidade de sedimentação do lodo. A sedimentabilidade é ótima quando o IVL é de 0 a 50 mL/g, boa quando varia de 50 a 100 mL/g, média de 100 a 200 mL/g e péssima quando é superior a 300 mL/g.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio preliminares de respirometria

5.1.1 Escolha da DQO a ser aplicada no fermentador

Para o primeiro teste preliminar para escolha da DQO aplicada no fermentador, os maiores valores de taxa de consumo de oxigênio (TCO) foram obtidos com 1333 e 2000 mg/L (ver APÊNDICE B). Como os valores máximos de TCO para 1333 e 2000 mg/L foram iguais e buscou-se o menor tempo possível de ensaio, adotou-se DQO (após adição de efluente ao fermentador) de 1333 mg/L.

Como os valores de TCO obtidos para o controle (efluente sintético) durante os primeiros testes preliminares de toxicidade (APÊNDICE B) foram abaixo da faixa normalmente encontrada para lodos ativados (30 a 100 mg/L.h de acordo com Van Haandel e Marais (1999)), optou-se pela realização de mais um teste de DQO aplicada no fermentador, porém com valores maiores de DQO. Obteve-se TCO máxima com DQO de 4000 mg/L e TCOe máxima com DQO de 2667 mg/L. Porém estes valores máximos têm a mesma ordem de grandeza que os valores obtidos para 1333 mgDQO/L (APÊNDICE B). Por isso optou-se por continuar utilizando o valor original de DQO aplicada no fermentador, já que o acréscimo na TCO não compensava o elevado prolongamento no ensaio.

5.1.2 Verificação da influência de leveduras na respirometria

No primeiro teste preliminar de toxicidade (APÊNDICE B), o valor máximo de TCO atingido foi bem maior que o valor máximo obtido com o controle. Uma das possibilidades levantadas para este resultado foi a presença de leveduras no LCCV com leveduras, sendo que estas últimas interfeririam elevando o consumo de oxigênio. Quando o LCCV é mantido em temperatura ambiente por alguns dias ocorre clareamento do mesmo, provocado, provavelmente, pela biota naturalmente encontrada no efluente.

Na contagem de leveduras detectou-se $5,0 \times 10^6$ NMP/mL (número mais provável de colônias por mililitro) na amostra *in natura*, enquanto na amostra esterilizada não foi detectado o aparecimento de leveduras (Figura 8).



Figura 8. Placa de Petri com LCCV *in natura* (esquerda) e placa com LCCV esterilizado (direita)

Os valores de TCO específica (TCO_e) máxima obtidos nos testes preliminares de toxicidade, tanto para LCCV esterilizado como para amostra *in natura*, não foram conclusivos com relação à concentração de LCCV testada, ocorrendo uma variação aleatória dos pontos obtidos (APÊNDICE B). Possivelmente erros de medição (tempo de resposta do eletrodo do oxímetro, cronometragem) e falhas no controle operacional do reator de fluxo contínuo (variação de vazão, condições anaeróbias no decantador), cujo lodo foi utilizado nos ensaios de respirometria, foram as causas de tais resultados.

Como não houve consistência nos resultados preliminares do teste de TCO e o início da alimentação do sistema de fluxo contínuo com LCCV estava bem atrasado em relação ao período previsto para começar a adaptação com efluente composto, adotou-se a menor concentração de LCCV testada (25%) como proporção inicial de efluente composto para o reator.

5.1.3 Teste de linearidade da taxa de consumo de oxigênio

Em praticamente todas as medições efetuadas, os pontos coletados se ajustaram a uma reta, legitimando a medição manual de TCO no intervalo de 3 para 1 mgO₂/L (APÊNDICE C).

5.2 Ensaio de toxicidade

Os resultados do teste de toxicidade estão mostrados na Figura 9.

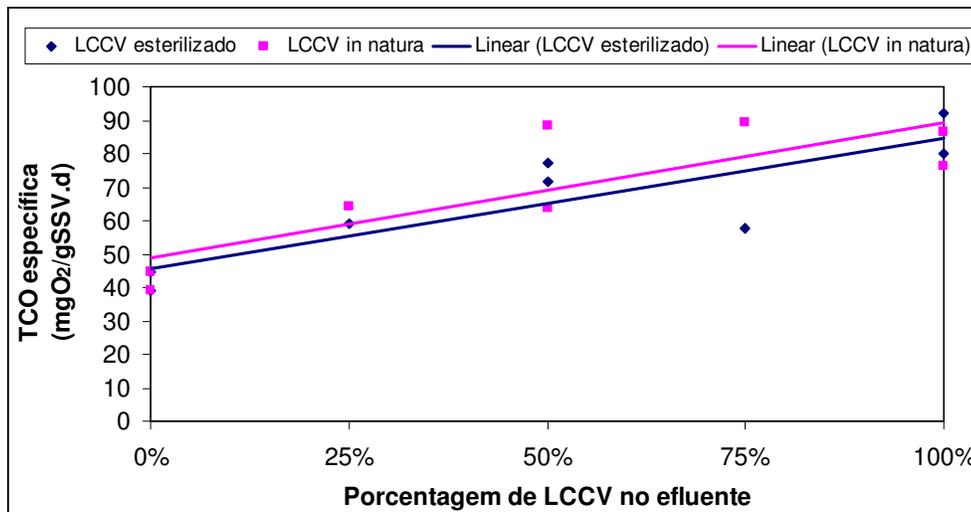


Figura 9. Valores máximos de TCOe para o ensaio de toxicidade

Observa-se que o LCCV não causou inibição à atividade microbológica em nenhuma concentração testada, tanto com LCCV esterilizado como no caso do *in natura*. Existe uma tendência de aumento do valor máximo de TCOe com a porcentagem crescente de LCCV.

O parâmetro estatístico valor-P é a probabilidade de se obter uma estimativa de coeficiente linear ou angular fora do intervalo de confiança. Na análise de regressão observa-se que os dados se ajustam adequadamente a uma reta devido ao baixo valor-P (Tabela 6). Os intervalos de confiança para os coeficientes estimados dos dois conjuntos de dados apresentam uma faixa em comum, podendo-se afirmar que os modelos gerados para LCCV esterilizado e para *in natura* são semelhantes e, conseqüentemente, o tipo de efluente testado não influencia de maneira significativa nos resultados de toxicidade. Como os modelos ajustados para cada tipo de efluente foram semelhantes, um modelo global foi analisado e também se ajustou significativamente a uma reta.

Tabela 6 – Estimativa dos coeficientes linear e angular pela análise de regressão com respectivos intervalos de confiança (teste de toxicidade)

Tipo de LCCV	Parâmetro	Estimativa	Intervalo de confiança		Valor-P
			Limite inferior	Limite superior	
Esterilizado	α	45,6727	31,0331	60,312	0,0003
	β	0,3886	0,1544	0,6229	0,0067
<i>In natura</i>	α	48,6288	31,7631	65,4945	0,0004
	β	0,4065	0,1366	0,6763	0,0103
Esterilizado	α	47,1508	37,8990	56,4025	< 0,0001
+ <i>in natura</i>	β	0,3975	0,2495	0,5456	< 0,0001

Como não houve inibição e ocorreu aumento da TCOe máxima com o aumento da quantidade de LCCV, é provável que exista algum composto presente no LCCV que estimule a degradação biológica do efluente, já que existe uma relação direta do consumo de oxigênio com a remoção de substrato.

Com relação ao uso de compostos estimulantes da degradação biológica, na literatura são abordados casos de receptores de elétrons alternativos no processo anaeróbio. Cervantes *et al.* (2001a) empregaram quinona e ácido húmico como mediadores redox na degradação anaeróbia de tolueno. Praticamente não houve remoção de tolueno em culturas não suplementadas e estes bioestimulantes testados, quando adicionados às culturas, contribuíram para a oxidação biológica de tolueno. Para a quinona agir como mediador redox, primeiro ela é reduzida biologicamente através de enzimas específicas, porém é necessário um doador externo de elétrons, que pode ser matéria orgânica, por exemplo. Em seguida a quinona se oxida para reduzir outro composto, neste caso o tolueno. A quinona retorna à estrutura original e pode atuar novamente como mediador redox. Vários trabalhos mostram que a utilização de mediador redox aumenta a taxa de redução de corantes tipo azo (DAMRONGLERD *et al.*, 2005; FIELD, 2002; SANTOS *et al.*, 2005; CERVANTES *et al.*, 2001b) e de tetracloreto de carbono (CERVANTES *et al.* 2004), sendo que a velocidade de redução é diretamente proporcional à quantidade adicionada de mediador (quinona ou riboflavina) para valores baixos de concentração. Conseqüentemente existe aumento na taxa de oxidação do substrato utilizado como doador externo de elétrons.

Fazendo uma analogia com o processo anaeróbio, existe a possibilidade de compostos naturais do LCCV agirem como mediadores redox. A presença de taninos no LCCV é um forte indicativo da ação de bioestimulantes, uma vez que estes polifenóis podem formar

quinonas – que também são recalcitrantes (MEULENBERG *et al.*, 1997) – a partir de reação com O_2 (ROBERTS, 1941). Além disso, a hidroxihidroquinona é um dos produtos intermediários do metabolismo aeróbio (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998). Em experimento paralelo do grupo de pesquisa de tratamento biológico do LCCV (FREITAS NETO, 2007), a atividade metanogênica específica, para processo anaeróbio, foi maior na presença de LCCV e diretamente proporcional à concentração do resíduo líquido.

Também é possível que a grande quantidade de açúcares redutores (monossacarídeos incluindo glicose e frutose) encontrada no LCCV, 37 g/L, de acordo com Teixeira (2007), seja a causa ou uma das causas do estímulo biológico detectado no teste de toxicidade. Como a fonte de carbono utilizada no efluente controle foi a sacarose (Figura 10), que é um dissacarídeo que precisa ser convertido em monossacarídeos antes de ser assimilado biologicamente, é possível que esta etapa intermediária de degradação influencie na taxa de consumo de oxigênio. Para confirmar essa suposição seria necessário efetuar um ensaio de respirometria em que a fonte de carbono do efluente controle seja um monossacarídeo (glicose, por exemplo).

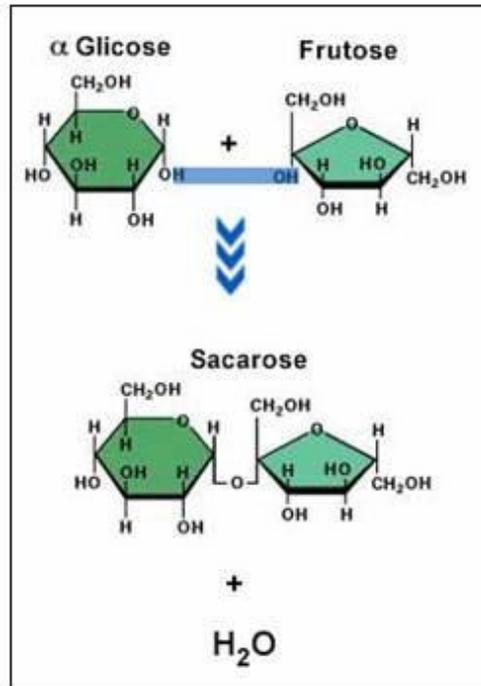


Figura 10. Formação de sacarose a partir de α-glicose e frutose
Fonte – CHEMELLO, E. (2005)

Comparando com outros trabalhos sobre respirometria com efluente contendo taninos, os valores máximos obtidos nesta pesquisa foram bem superiores. Barr, Taylor e Duff (1996), utilizando biomassa de sistema de lodos ativados em escala de laboratório para a situação com COV de 2,9 a 7,9 gDQO/L.d e temperatura de 35 °C, detectaram TCOe máxima de 35 mgO₂/gSSV.h com efluente do processo de branqueamento do papel Kraft, enquanto no teste com LCCV do presente trabalho obtiveram-se valores de até 92 mgO₂/gSSV.h. O fato de o LCCV conter glicose em elevada concentração (Teixeira, 2007) e do efluente utilizado por Barr, Taylor e Duff (1996) possuir baixa relação DBO/DQO (em torno de 0,22) pode ser uma causa da diferença observada em relação à TCO específica. Velioglu, Curi e Çamlilar (1992), avaliando a tratabilidade de efluente da produção de azeite de oliva, também obtiveram valor menor de TCOe máxima: 29 mgO₂/gSSV.h. O lodo utilizado no teste de TCO era proveniente de sistema de lodos ativados em escala de bancada o qual foi operado a 17 e 25 °C e com COV de 0,6 a 3,4 gDBO/L.d.

Por outro lado, Ganesh, Balaji e Ramanujam (2006) conseguiram atingir valor máximo de 226 mgO₂/gSSV.h, que é bem superior ao do presente trabalho. O licor misto de um sistema de batelada seqüencial – COV aplicado de 1,0 e 2,0 kgDQO/m³.d e operação em escala de bancada – era a fonte de biomassa para a respirometria. Como o efluente utilizado na respirometria (curtume) passava por um pré-tratamento com coagulação, boa parte da matéria inerte ou recalcitrante era removida, fazendo com que 66 a 70% da DQO afluente fosse prontamente biodegradável, o que pode ter contribuído para a obtenção de TCOe tão elevada.

5.3 Verificação de inibição permanente

Os dados obtidos com o teste de inibição permanente estão apresentados na Figura 11. É notável uma pequena influência da concentração de LCCV esterilizado no aumento da TCOe máxima e um comportamento praticamente constante no caso do efluente *in natura*. Em geral, não houve “seqüelas” ao lodo devido à adição de LCCV ao fermentador.

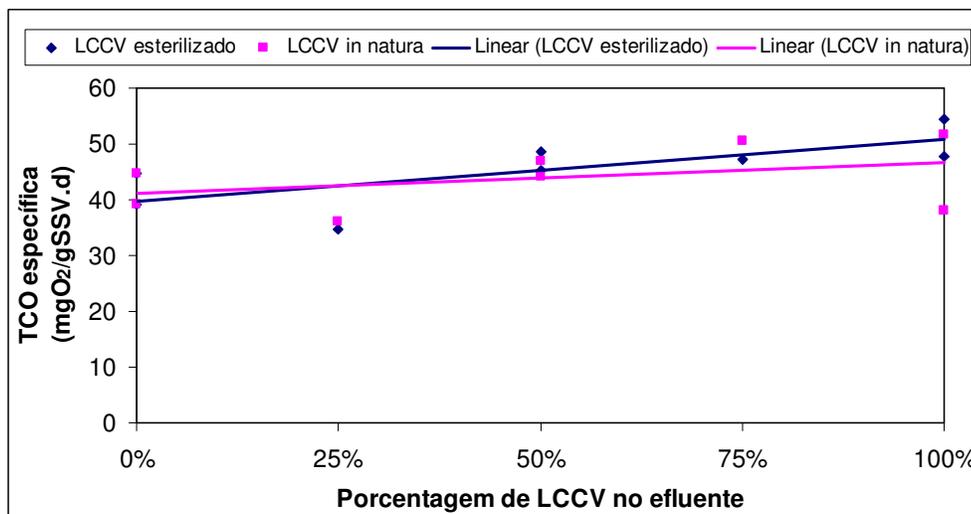


Figura 11. Valores máximos de TCOe para o ensaio de inibição permanente

Os resultados obtidos com a análise estatística dos dados de inibição permanente estão resumidos na Tabela 7. Os pontos relacionados ao LCCV esterilizado se ajustaram de modo significativo à análise de regressão. No caso do efluente *in natura*, não ocorreu o ajuste devido ao valor-P elevado do coeficiente angular, indicando que a concentração de LCCV não prejudica e nem beneficia a degradação biológica de uma nova aplicação de efluente controle. Uma das possíveis causas da falta de ajustamento do modelo para o LCCV *in natura* é erro de medição durante o procedimento.

Tabela 7 – Estimativa dos coeficientes linear e angular pela análise de regressão com respectivos intervalos de confiança (teste de inibição permanente)

Tipo de LCCV	Parâmetro	Estimativa	Intervalo de confiança		Valor-P
			Limite inferior	Limite superior	
Esterilizado	α	39,7688	33,2214	46,3161	< 0,0001
	β	0,1094	0,0047	0,2142	0,0432
<i>In natura</i>	α	40,9993	32,8024	49,1963	< 0,0001
	β	0,0582	-0,0730	0,1893	0,3196
Esterilizado + <i>in natura</i>	α	40,3841	35,9832	44,7849	< 0,0001
	β	0,0838	0,0134	0,1542	0,0230

Os modelos ajustados para cada tipo de LCCV testado foram semelhantes, por isso foi realizada análise de regressão global. O modelo do teste de inibição permanente independente

do tipo de LCCV se ajustou de modo significativo à análise estatística. O baixo valor estimado para o coeficiente angular ($\beta = 0,0838$) indica uma influência sutil do LCCV na elevação da TCOe máxima com nova adição de efluente controle, possivelmente por causa do efeito estimulante residual da adição de LCCV ao fermentador.

5.4 Monitoramento do sistema de lodos ativados

Os resultados obtidos para DQO (bruta e solúvel), taninos totais e pH estão apresentados na Figura 12.

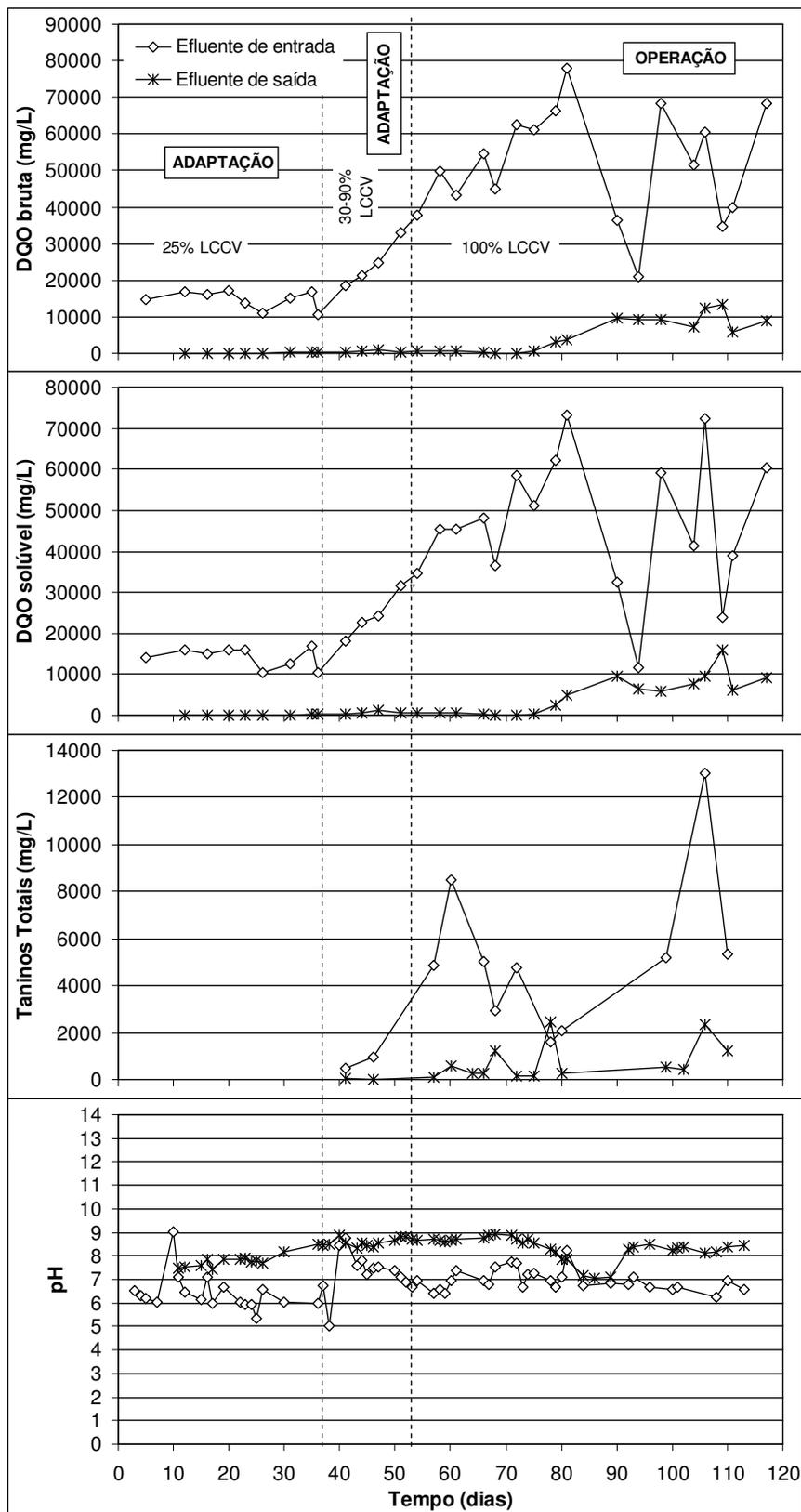


Figura 12. Monitoramento da DQO bruta, DQO solúvel, taninos totais e pH no sistema de lodos ativados

O comportamento dos gráficos de DQO bruta e filtrada é semelhante, já que em boa parte dos pontos coletados os valores são bem próximos. A variação abrupta dos valores do efluente de entrada a partir do 90° dia se deve à diluição do LCCV puro com o intuito de garantir a alimentação contínua do reator, pois em alguns dias do experimento não foi possível coletar LCCV em quantidade suficiente.

Por volta do 80° dia a DQO de saída aumentou até atingir um novo patamar em torno de 10 g/L no 90° dia. Para o cálculo da eficiência de remoção do sistema foram contabilizados os valores de DQO do efluente de saída a partir deste novo patamar. Outro fator para a escolha desta data inicial para o cálculo de remoção foi o elevado tempo de detenção hidráulica.

A remoção média do sistema de lodos ativados foi de 81% para DQO solúvel e 82% para DQO bruta. De acordo com dados obtidos recentemente na Embrapa Agroindústria Tropical por Teixeira (2007), a concentração de açúcares no LCCV é elevada, variando de 37 g/L (redutores) a 43 g/L (redutores totais), fator este que contribuiu para a obtenção destas reduções de DQO. Outro fator contribuinte foi o elevado TDH do reator (26,7 d), que amortizou as variações de DQO de entrada. A limitação do volume do reator e o elevado valor de DQO do LCCV acarretaram neste valor de TDH utilizado durante a operação do sistema.

Como o foco do presente trabalho foi o processo de lodos ativados e considerando que o fundamento da remoção de matéria orgânica em outras variantes do sistema é o mesmo, a comparação com trabalhos envolvendo sistemas de batelada seqüencial e *jet-loop* também foi realizada.

O desempenho alcançado no presente experimento está bem acima do obtido em outros trabalhos. Diez *et al.* (2002), analisando o tratamento de efluente do processo de branqueamento do papel Kraft através de um sistema de lodos ativados convencional em escala de bancada, chegaram a obter 58% de remoção de DQO para valores de COV variando de 0,7 a 6,0 kg/m³.d para DQO. Também foi feita correção nutricional na razão 100:5:1 (DBO:N:P) com algumas variações no decorrer do experimento. Deve-se observar que a relação DBO/DQO do efluente do beneficiamento de papel (dependendo do processo) é menor que a do LCCV (que é em torno de 0,5); neste caso Diez *et al.* (2002) obtiveram valores inferiores a 0,3. Barr, Taylor e Duff (1996) também empregaram lodos ativados para efluente do processo Kraft e obtiveram remoção média de DQO até 41% (COV igual a 2,8 gDQO/L.d e temperatura de 35 °C). Lazaretti, Campos e Nogueira (2000), utilizando microrganismos selecionados através do bioaumentação e com boas condições de

biodegradabilidade (relação DBO/DQO igual a 0,6), conseguiram remoção média de DQO de 40 a 50% para um sistema de lodos ativados em escala plena tratando água residuária de indústria de papel e celulose (COV de 1,0 a 1,4 kgDQO/m³.d. Benitez *et al.* (2003b) avaliaram o emprego de lodos ativados em escala laboratorial para tratar água residuária do processo de fabricação de rolha a partir de cortiça, obtendo remoção de DQO entre 13 e 37% para COV entre 0,4 e 1,7 gDQO/L.d. Os autores não especificam as quantidades de N e P presentes no efluente do beneficiamento de rolha e nem se houve correção nutricional. Pelillo *et al.* (2006) estudaram tratamento com reator de batelada seqüencial (escala de bancada e temperatura de 25 °C) aplicado a efluente de fábrica de azeite de oliva; os valores obtidos na remoção de DQO total e solúvel foram, respectivamente, 64% (COV igual a 2,2 gDQO/L.d) e 67% (COV igual a 1,7 gDQOsolúvel/L.d). Aparentemente não houve correção nutricional, apesar da necessidade.

Alguns trabalhos apresentaram desempenho de reator semelhante ao do presente experimento com LCCV. Brenes *et al.* (2000) obtiveram redução de DQO praticamente igual (79%) em pesquisa com resíduo líquido do beneficiamento de azeitona verde sendo tratado com lodos ativados em escala laboratorial (temperatura no reator de 25 °C), porém a carga orgânica volumétrica aplicada foi bem maior (6,8 gDQO/L.d) e não houve correção nutricional para compensar a deficiência de N e P. Para experimento em escala laboratorial com efluente de curtume (pré-tratado por processo físico-químico) empregando sistema convencional de lodos ativados, Ryu, Lee e Chung (2007) atingiram remoção máxima de DQO igual a 75% para temperatura igual a 20 °C, COV aproximadamente igual a 3,0 gDQO/L.d e correção nutricional na razão 100:12:1 (DQO:N:P). Ahn *et al.* (1996) empregaram lodos ativados em escala de bancada para tratar efluente de curtume; operando com valores de COV entre 1,8 e 2,4 gDQO/L.d, temperatura de 20 ± 2 °C e correção nutricional na razão 100:1,3:0,2 (DBO:N:P), a remoção de DQO variou de 82 a 87%, sendo que os melhores resultados foram obtidos com adição de bactérias selecionadas ao licor misto do reator. Suvilampi e Rintala (2004) conseguiram bom desempenho no tratamento de efluente de fabricação de papel e celulose com lodos ativados em escala piloto; para COV médio igual a 2,2 kgDQOfiltrada/m³.d) atingiu-se remoção de DQO filtrada até 85%, porém a faixa de temperatura empregada neste caso foi a termofílica (46 a 60 °C) e os autores não especificam a razão adotada para correção de nutrientes. Avaliando um sistema de lodos ativados (escala de laboratório) no tratamento de despejo líquido de beneficiamento de vinho, Benitez *et al.* (2003a) obtiveram redução de DQO de 79 a 85% para COV de 6,5

kgDQO/m³.d, temperatura de 25 °C e sem correção nutricional (aparentemente); por outro lado, para alimentação do reator os autores utilizaram efluente centrifugado e filtrado com concentração reduzida de compostos refratários. Ganesh, Balaji e Ramanujam (2006) conseguiram remoção de DQO praticamente igual ao do presente experimento (81%) no tratamento de efluente de curtume com lodos ativados de batelada seqüencial em escala de bancada (COV de 1,9-2,1 kgDQO/m³.d); aparentemente não houve controle de temperatura e nem correção nutricional. Como o efluente utilizado por Ganesh, Balaji e Ramanujam (2006) passava por um pré-tratamento com coagulação, boa parte da matéria inerte ou recalcitrante era removida, fazendo com que 66 a 70% da DQO afluente fosse prontamente biodegradável.

Contudo, é possível se obter valores mais elevados de redução de DQO. Aplicando tratamento do resíduo líquido proveniente do beneficiamento de azeite de oliva por sistema convencional de lodos ativados em escala de bancada, Borja, Alba e Banks (1995) obtiveram remoção média de DQO entre 94 e 96% com COV de 2,1 a 5,3 gDQO/L.d e temperatura de 21 ± 2 °C. A relação DQO:N:P utilizada pelos autores para o efluente de alimentação foi igual a 100:20:10. Franta *et al.* (1994) utilizaram sistema com bateladas seqüenciais (escala de bancada) com o objetivo de tratar despejo líquido pré-decantado de fabricação de papel; aplicando COV de 3,0 gDQO/L.d, temperatura de 20 °C e correção nutricional de 100:3:1 (DQO:N:P), a remoção de DQO variou de 80 a 95%. Petruccioli *et al.* (2002) empregaram sistema de lodos ativados *jet-loop* para tratar o efluente da produção de vinho em escala de bancada; para a faixa de COV entre 1,4 e 4,0 kgDQO/m³.d, as remoções de DQO obtidas foram as mais elevadas (entre 96 e 98%), sendo que a temperatura inicial do reator foi de 25-30 °C até se estabilizar em 39 °C e não houve correção nutricional. Eusébio *et al.* (2007), utilizando sistema *jet-loop* em escala piloto para tratar água residuária da produção de azeite de oliva, obtiveram redução de DQO igual a 87% para COV superior ao do presente trabalho (4,6 gDQO/L.d), temperatura do reator entre 20 e 35 °C e correção nutricional (relação C:N:P não informada); contudo o reator recebia efluente pré-tratado por ultrafiltração.

Percebe-se que a remoção de matéria orgânica obtida neste trabalho foi semelhante ou superior à maioria dos experimentos que utilizaram sistema de lodos ativados com algumas condições operacionais similares para tratar despejo líquido contendo taninos. Pode-se atingir melhor desempenho empregando-se batelada seqüencial ou sistema *jet-loop*.

Apesar da redução alta de DQO obtida durante a fase de operação, o efluente de saída do sistema ainda possui DQO elevada (valor médio de 8816 mg/L para amostra filtrada e 9508 mg/L para amostra bruta). Uma opção que pode ser testada com o intuito de reduzir

mais esses valores é o uso de culturas selecionadas capazes de remover compostos como lipídios ou polifenóis, que podem ser empregadas como única fonte de biomassa ou como incremento da população microbiana já existente (bioaumento) no sistema de tratamento (AHN *et al.*, 1996; FRANTA; WILDERER, 97; HAILEI *et al.*, 2006; ISIDORI *et al.*, 2004; LAZZARETTI; CAMPOS; NOGUEIRA, 2000).

Os valores referentes a taninos totais no efluente de entrada foram bem variados (Figura 12), possivelmente devido à sensibilidade do procedimento analítico. Durante a fase de operação, a concentração média de entrada foi de 5332 mg/L, enquanto que a de saída foi igual a 1206 mg/L. Apesar da diminuição na concentração, não ocorreu necessariamente degradação biológica dos taninos. O que pode ter ocorrido foi adsorção destes polifenóis ao lodo, mas para confirmar esta suspeita seria necessário analisar a composição química da biomassa. Por outro lado, é possível que os microrganismos naturalmente presentes no LCCV tenham a capacidade de degradar taninos, já que existem leveduras que conseguem crescer e se desenvolver em ambientes ricos em taninos (BHAT; SINGH; SHARMA, 1998; SCALBERT, 1991). Por último, existe a possibilidade de remoção conjunta de taninos por degradação biológica e adsorção. De qualquer maneira, pelos resultados obtidos, deve-se considerar a remoção de taninos no dimensionamento em escala plena.

Com relação aos dados de pH (Figura 12), a maior parte dos pontos relacionados ao efluente de entrada ficou na faixa desejada: entre 6,5 e 7,5. Os valores de saída foram mais altos que os de entrada durante quase toda a operação. Os valores médios de pH de entrada e saída do sistema foram, respectivamente, 6,8 e 8,0.

Na Figura 13 são mostrados os resultados obtidos de SS, SSV, OD e IVL.

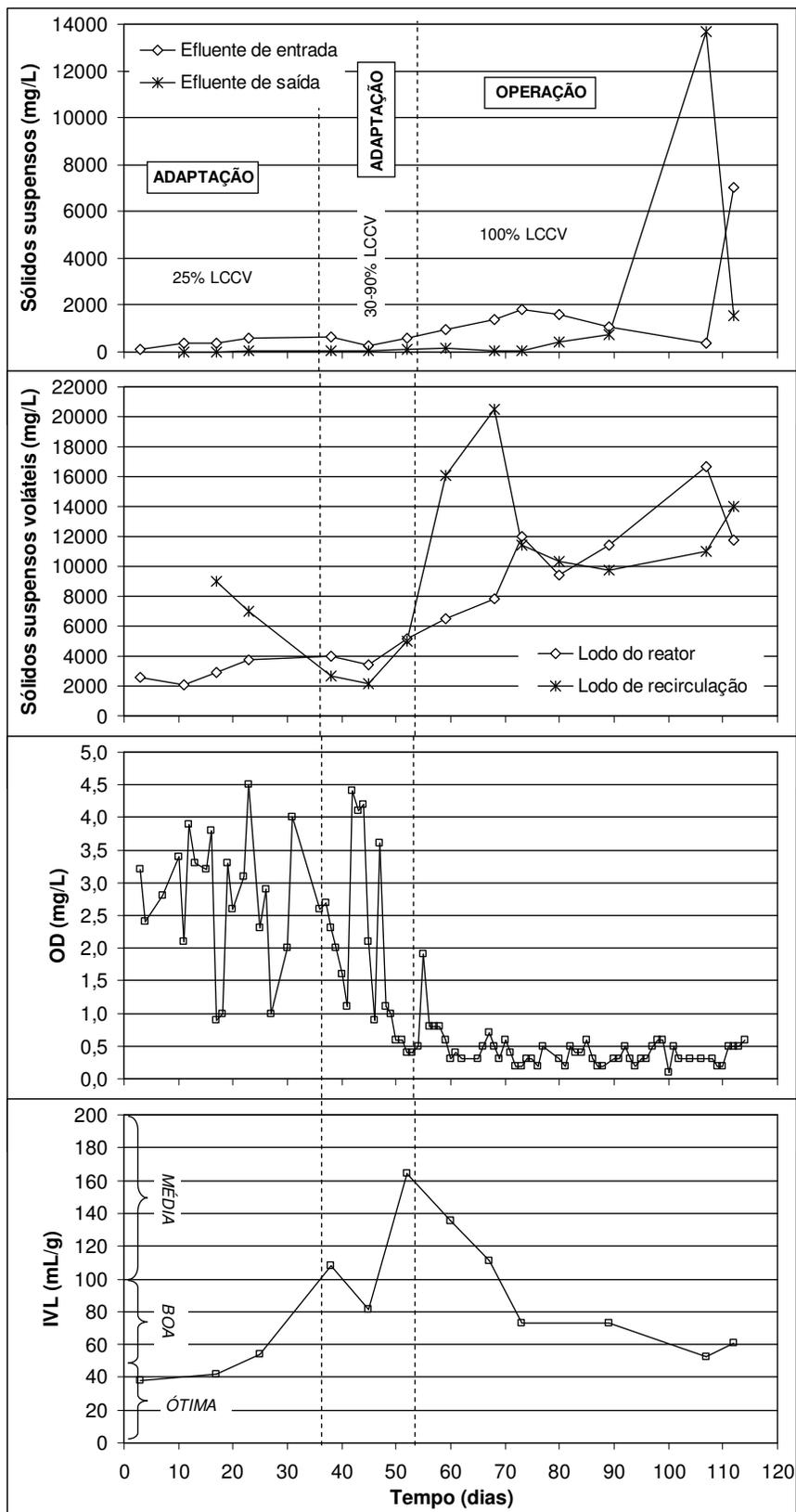


Figura 13. Monitoramento de sólidos suspensos (totais e voláteis), OD e IVL no sistema de lodos ativados

Freqüentemente o resíduo de pó mais fino da trituração da casca de coco verde ficava no LCCV decantado mesmo utilizando peneira e deixando o LCCV bruto em repouso para sedimentação de sólidos, o que explica as concentrações elevadas de SS no efluente de entrada em alguns pontos. Uma alternativa para minimizar a presença dos sólidos provenientes da reciclagem da casca de coco verde é a instalação de uma unidade de decantação primária. Inicialmente os valores do efluente de SS na saída do sistema eram baixos, menores que 200 mg/L. A partir do 80º dia, porém, a concentração de sólidos suspensos na saída do sistema aumentou, chegando a atingir 13670 mg/L no 107º dia. A causa destes valores mais elevados a partir da metade do período de operação foi o aumento significativo da quantidade de lodo no reator, que teve como consequência o carreamento de lodo junto com o efluente de saída.

De acordo com a readequação do sistema para operar com LCCV puro, a concentração de SSV no tanque de aeração deveria atingir o valor aproximado de 20 g/L quando fosse alimentado com LCCV puro. Para tentar alcançar este valor, a partir do 12º dia o descarte de lodo foi paralisado. A concentração de biomassa aumentou, mas não o suficiente para chegar a 20 gSSV/L. Além disso, a demanda de oxigênio também cresceu a partir do 48º dia, o que provocou um decaimento de OD no reator para menos de 1,0 mg/L (Figura 13). Mesmo fornecendo uma vazão de ar elevadíssima e descartando diariamente o lodo do reator, não foi possível atingir novamente o patamar desejado de 2,0 mg/L até o final da operação.

Um fator que dificultou a retomada do aumento da concentração de OD no reator foi a carga orgânica elevada do efluente, já que a formação de biomassa é diretamente proporcional à DQO (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999). Os valores baixos de OD durante a operação não afetaram a remoção de DQO (Figura 12) e nem a sedimentabilidade do lodo (Figura 13), que variou de média a boa durante a operação do reator, com valor médio de 84 mL/g. Ahn *et al.* (1996) obtiveram valor médio próximo (90 mL/g) com o tratamento de efluente de curtume otimizado por bioaumento.

A principal desvantagem encontrada no tratamento do LCCV com lodos ativados foi o elevado consumo de OD devido ao crescimento exagerado de biomassa no reator. Mesmo fornecendo vazão de ar elevadíssima a concentração de OD ultrapassou 1,0 mg/L apenas em um ponto coletado. O tratamento em escala plena pode se tornar inviável para este efluente de elevada carga orgânica por causa do elevado consumo de energia proveniente do fornecimento de ar. Uma solução para reduzir o fornecimento necessário de ar, e consequentemente diminuir os custos de operação, seria o pré-tratamento anaeróbio, que

reduziria a carga orgânica do LCCV com gastos menores de energia, além de diminuir a demanda de oxigênio no reator aeróbio. Em experimento paralelo do grupo de pesquisa de tratamento biológico do LCCV, Freitas Neto (2007) obteve remoção de DQO semelhante ao do presente trabalho (85%) operando reator UASB em escala laboratorial, porém com a vantagem de utilizar carga orgânica volumétrica bem mais elevada (10 kgDQO/m³.d contra 2,3 kgDQO/m³.d deste experimento) e não necessitar de aeração. Outra saída seria o uso do sistema modificado *jet-loop* (EUSÉBIO *et al.*, 2007; PETRUCCIOLI *et al.*, 2002). A aeração deste tipo de sistema ocorre por meio de injetor venturi e dispensa o uso de máquinas para aeração, que foi a principal dificuldade para operar o sistema empregado nesta pesquisa.

6 CONCLUSÕES

A remoção de matéria orgânica obtida com o tratamento em escala laboratorial do LCCV por sistema convencional de lodos ativados foi elevada e se mostra como uma alternativa de tratamento biológico dos resíduos líquidos da usina de beneficiamento da casca de coco verde.

Por outro lado, o tratamento em escala plena pode ser inviabilizado pela elevada demanda de oxigênio.

Mesmo com a DQO reduzida substancialmente, o efluente tratado ainda apresenta concentração elevada.

Não ocorreu toxicidade e nem inibição permanente no ensaio de respirometria com LCCV.

7 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Para minimizar a desvantagem da demanda alta de oxigênio no sistema de lodos ativados no tratamento de LCCV, recomenda-se para trabalhos posteriores testar o pré-tratamento anaeróbio e também o sistema de lodos ativados *jet-loop*.

Na tentativa de aumentar o percentual de remoção de DQO, sugere-se a aplicação do bioaumento como mais uma alternativa a ser estudada.

Para elucidar a influência dos açúcares redutores presentes no LCCV, recomenda-se o uso de um monossacarídeo como base do efluente controle no teste de toxicidade. Também se sugere um estudo sobre cinética no teste de TCO.

Para o dimensionamento do sistema de lodos ativados deve-se considerar a remoção de taninos.

Recomenda-se o estudo sobre balanço de nitrogênio e fósforo no tratamento biológico do LCCV

Também se sugere uma caracterização mais abrangente sobre taninos e outros compostos supostamente presentes no LCCV.

Devem-se estudar formas de recuperação de taninos para aplicação industrial e comercial.

Por último, deve-se realizar uma caracterização microbiológica do licor misto ao longo de toda a operação do sistema de lodos ativados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

AGGELIS, G. G.; GAVALA, H. N.; LYBERATOS, G. Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 80, n. 3, p. 283-292, 2001.

AHN, D. H.; CHUNG, Y. C.; YOO, Y. J.; PAK, D. W.; CHANG, W. S. Improved treatment of tannery wastewater using *Zoogloea ramigera* and its extracellular polymer in an activated sludge process. **Biotechnology letters**, v. 18, n. 8, p. 917-922, 1996.

AKTAS, E. S.; IMRE, S.; ERSOY, L. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. **Water Research**, Great Britain, v. 35, n. 9, p. 2336-2340, 2001.

BARR, T. A.; TAYLOR, J. M.; DUFF, S. J. B. Effect of HRT, SRT and temperature on the performance of activated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent. **Water Research**, Great Britain, v. 30, n. 4, p. 799-810, 1996.

BECCARI, M.; CARUCCI, G., LANZ, A. M.; MAJONE, M.; PAPINI, M. P. Removal of molecular weight fractions of COD and phenolic compounds in an integrated treatment of olive oil mill effluents. **Biodegradation**, Netherlands, v. 13, p. 401-410, 2002.

BENITEZ, F. J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L. Wine vinasses treatments by ozone and an activated sludge system in continuous reactors. **Bioprocess Engineering**, v. 23, p. 149-154, 2000.

BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; GARCIA, J.; SANCHEZ, M. Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, p. 203-218, 2003a.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; GARCIA, J.; LEAL, A. I. Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications. **Water Research**, Great Britain, v. 37, p. 4081-4090, 2003b.

BHAT, T. K.; SINGH, B.; SHARMA, O. P. Microbial degradation of tannins – a current perspective. **Biodegradation**, Netherlands, v. 9, p. 343-357, 1998.

*De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

BORJA, R.; ALBA, J.; BANKS, C. J. Activated sludge treatment of wash waters derived from the purification of virgin olive oil in a new manufacturing process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Great Britain, v. 64, p. 25-30, 1995.

BRENES, M.; GARCÍA, P.; ROMERO, C.; GARRIDO, A. Treatment of green table olive waste waters by an activated-sludge process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Great Britain, v. 75, p. 459-463, 2000.

CABRERA, F.; LOPEZ, R.; MARTINEZ-BORDIU, A.; DE LOME, E. D.; MURILLO, J. M. Land treatment of olive oil mill wastewater. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Great Britain, v. 38, p. 215-225, 1996.

CERVANTES, F. J.; DIJKSMA, W.; DUONG-DAC, T.; IVANOVA, A.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Anaerobic mineralization of toluene by enriched sediments with quinones and humus as terminal electron acceptors. **Applied and Environmental Microbiology**, USA, v. 67, n. 10, p. 4471-4478, 2001a.

CERVANTES, F. J.; VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. **Water Science and Technology**, Great Britain, v. 44, n. 4, p. 123-128, 2001b.

CERVANTES, F. J.; VU-THI-THU, L.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Quinone-respiration improves dechlorination of carbon tetrachloride by anaerobic sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 64, p. 702-711, 2004.

CHAMORRO, S.; XAVIER, C. R.; VIDAL, G. Behavior of aromatic compounds contained in kraft mill effluents treated by an aerated lagoon. **Biotechnology Progress**, USA, v. 21, p. 1567-1571, 2005.

CHEMELLO, E. **A química na cozinha apresenta: o açúcar**. Companhia da Escola, 2005. Disponível em: < http://www.ciadaescola.com.br/zoom/imprimir_materia.asp?materia=291>. Acesso em: 29 jul. 2007.

CHOWWANAPHOONPOHN, S.; CHEWCHANWUTTIWONG, S.; GARSON, M. J.; BUDDHASUKH, D. Electrocoagulation and recovery of tannins from tree barks. **Journal of Applied Electrochemistry**, Netherlands, v. 33, p. 647-650, 2003.

ÇINAR, O. The impact of feed composition on biodegradation of benzoate under cyclic (aerobic/anoxic) conditions. **FEMS Microbiology Letters**, v. 231, p. 59-65, 2004.

CONTRERAS, E.; BERTOLA, N.; ZARITZKY, N. The application of different techniques to determine activated sludge kinetic parameters in a food industry wastewater. **Water SA**, v. 27, n. 2, p. 169-176, 2001.

DAMRONGLERD, S.; SUPAKA, N.; JUNTONGJIN, K.; CHAREONPORNWATTANA, S.; DELIA, M.; STREHAIANO, P. Humic substance enhanced anaerobic reduction of sulfonated azo dyes by *Paenibacillus* sp. Strain A5. **The Journal of the Royal Institute of Thailand**, Thailand, v. 30, n. 1, p. 58-75, 2005.

DHOUIB, A.; ALOUI, F.; HAMAD, N.; SAYADI, S. Pilot-plant treatment of olive mill wastewaters by *Phanerochaete chrysosporium* coupled to anaerobic digestion and ultrafiltration. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 159-167, 2006.

DIEZ, M. C.; MORA, M. L.; VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, Great Britain, v. 33, n. 1, p. 125-130, 1999.

DIEZ, M. C.; CASTILLO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA, M. L. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* kraft mill wastewater. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 131-138, 2002.

DIEZ, M. C.; POULEURS, D.; NAVIA, R.; VIDAL, G. Effect of EDTA and Fe-EDTA complex concentration on TCF Kraft mill effluent degradability. Batch and continuous treatments. **Water Research**, Great Britain, v. 39, p. 3239-3246, 2005.

DIRCKS, K.; PIND, P. F.; MOSBÆK, H.; HENZE, M. Yield determination by respirometry – The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. **Water SA**, v. 25, n. 1, p. 69-74, 1999.

DI IACONI, C.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R.; DI PINTO, A. C.; PASSINO, R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). **Water Research**, Great Britain, v. 36, p. 2205-2214, 2002.

DRAPER, N.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: John Wiley and Sons, 1981. 710 p.

DROUCHE, M.; LE MIGNOT, V.; LOUNICI, H.; BELHOCINE, D.; GRIB, H.; PAUSS, A.; MAMERI, N. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques. **Desalination**, v. 169, p. 81-88, 2004.

ETTAYEBI, K.; ERRACHIDI, F.; JAMAI, L.; TAHRI-JOUTI, M. A.; SENDIDE, K.; ETTAYEBI, M. Biodegradation of polyphenols with immobilized *Candida tropicalis* under metabolic induction. **FEMS Microbiology Letters**, v. 223, p. 215-219, 2003.

EUSÉBIO, A.; MATEUS, M.; BAETA-HALL, L.; SAÁGUA, M. C.; TENREIRO, R.; ALMEIDA-VARA, E.; DUARTE, J. C. Characterization of the microbial communities in jet-loop (JACTO) reactors during aerobic olive wastewater treatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Great Britain, v. 59, p. 226-233, 2007.

FDZ-POLANCO, F.; MENDEZ, E.; URUENA, M. A.; VILLAVARDE, S.; GARCIA, P. A. Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification, **Water Research**, Great Britain, v. 34, n. 16, p. 4081-4089, 2000.

FIELD, J. A. Limits of anaerobic biodegradation. **Water Science and Technology**, Great Britain, v. 45, n. 10, p. 9-18, 2002.

FERNÁNDEZ, J. M.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Anaerobic treatment of fibreboard manufacturing wastewaters in a pilot scale hybrid USBF reactor. **Water Research**, Great Britain, v. 35, n. 17, p. 4150-4158, 2001.

FRANTA, J.; HELMREICH, B.; PRIBYL, M.; ADAMIETZ, E.; WILDERER, P. A. Advanced biological treatment of papermill wastewaters; effects of operation conditions on COD removal and production of soluble organic compounds in activated sludge systems. **Water Science and Technology**, Great Britain, v. 30, n. 3, p. 199-207, 1994.

FRANTA, J. R.; WILDERER, P. A. Biological treatment of papermill wastewater by sequencing batch reactor technology to reduce residual organics. **Water Science and Technology**, Great Britain, v. 35, n. 1, p. 129-136, 1997.

FREITAS NETO, M. A. **Tratamento biológico do líquido da casca do coco verde**. 2007. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007. No prelo.

FUMI, M. D.; PARODI, G.; PARODI, E.; SILVA, A.; MARCHETTI, R. Optimisation of long-term activated-sludge treatment of winery wastewater. **Bioresource Technology**, Great Britain, v. 52, p. 45-51, 1995.

GANESH, R.; BALAJI, G.; RAMANUJAM, R. A. Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor – Respirometric assessment. **Bioresource Technology**, Great Britain, v. 97, p. 1815-1821, 2006.

GAVALA, H. N.; LYBERATOS, G. Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 80, n. 3, p. 283-292, 2001.

GRIGSBY, W.; WARNES, J. Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermoset adhesives. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 62, n. 6, p. 433-438, 2004.

HAMDI, M. Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. **Process Biochemistry**, Great Britain, v. 3, n. 2, p. 105-110, 1996.

HARPER JR., W. F.; BERNHARDT, M.; NEWFIELD, C. Membrane bioreactor biomass characteristics and microbial yield at very low mean cell residence time. **Water SA**, v. 32, n. 2, p. 193-198, 2006.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PARRELLA, A. Chemical and toxic evaluation of a biological treatment for olive-oil mill wastewater using commercial microbial formulations. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 64, p. 735-739, 2004.

KARGI, F.; ÖZMIHÇI, S. Improved biological treatment of nitrogen-deficient wastewater by incorporation of N₂-fixing bacteria. **Biotechnology Letters**, v. 24, p. 1281-1284, 2002.

KORTEKAAS, S.; VIDAL, G.; YAN-LING, H.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Anaerobic-aerobic treatment of toxic pulping black liquor with upfront effluent recirculation. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 86, n. 1, p. 97-110, 1998.

KIM, H.; PAGILLA, K. R. Competitive growth of "Gordonia" and "Acinetobacter" in continuous flow aerobic and anaerobic/aerobic reactors, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Japan, v. 95, n. 6, p. 577-582, 2003.

KYRIACOU, A.; LASARIDI, K. E.; KOTSOU, A.; BALIS, C.; PILIDIS, G. Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater. **Process Biochemistry**, Great Britain, v. 40, p. 1401-1408, 2005.

LAZARETTI, E.; CAMPOS, A. F.; NOGUEIRA, J. C. B. Efeito da adição de microrganismos (bioaumento) em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado em uma indústria de papel e celulose. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

LIAO, X.; LU, Z.; DU, X.; LIU, X.; SHI, B. Collagen fiber immobilized *Myrica rubra* tannin and its adsorption to UO_2^{+2} . **Environmental Science and Technology**, USA, v. 38, p. 324-328, 2004.

LÓPEZ-FIUZA, J.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R. Anaerobic treatment of natural tannin extracts in UASB reactors. **Water Science and Technology**, Great Britain, v. 48, n. 6, p. 157-163, 2003.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L. Protein measurement with folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, USA, v. 193, n. 1, p. 265-275, 1951.

MACÉ, S.; DOSTA, J.; GALÍ, A.; MATA-ALVAREZ, J. Optimization of biological nitrogen removal via nitrite in a SBR treating supernatant from the anaerobic digestion of municipal solid wastes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, USA, v. 45, p. 2787-2792, 2006.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.

MEULENBERG, R.; RIJNAARTS, H. H.; DODDEMA, H. J.; FIELD, J. A. Partially oxidized polycyclic aromatic hydrocarbons show an increased bioavailability and biodegradability. **FEMS Microbiology Letters**, v. 152, p. 45-49, 1997.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

NOZELLA, E. F. **Determinação de taninos em plantas com potencial forrageiro para ruminantes**. 2001. 58 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

ÖZACAR, M.; SENGIL, A. Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. **Water Research**, Great Britain, v. 34, n. 4, p. 1407-1412, 2000.

PARK, C.; KIM, T.; KIM, S.; KIM, S.; LEE, J.; KIM, S. Optimization for biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by *Pseudomonas putida*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Japan, v. 95, n. 6, p. 567-571, 2003.

PELILLO, M.; RINCÓN, B.; RAPOSO, F.; MARTÍN, A.; BORJA, R. Mathematical modeling of the aerobic degradation of two-phase olive mill effluents in a batch reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 308-315, 2006.

PETRUCCIOLI, M.; DUARTE, J. C.; FEDERICI, F. High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Japan, v. 90, n. 4, p. 381-386, 2000.

PETRUCCIOLI, M.; DUARTE, J. C.; EUSEBIO, A.; FEDERICI, F. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. **Process Biochemistry**, Great Britain, v. 37, p. 821-829, 2002.

PINTO, G. A. S. **Rotas tecnológicas para o aproveitamento e valorização da casca de coco verde**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2003. 71 p. (Formulário de proposta – Macroprograma 2 – Competitividade e Sustentabilidade Setorial).

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, Viçosa, Minas Gerais, v. 26, n. 4, p. 485-492, 2002.

RICCO, G.; TOMEI, M. C.; RAMADORI, R.; LAERA, G. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox®. **Water Research**, Great Britain, v. 38, p. 2103-2110, 2004.

RIVAS, F. J.; BÉLTRAN, F. J.; ALVAREZ, P.; FRADES, J.; GIMENO, O. Joint aerobic biodegradation of wastewater from table olive manufacturing industries and urban wastewater. **Bioprocess Engineering**, v. 23, p. 283-286, 2000.

ROBERTS, E. A. H. The fermentation process in tea manufacture. Some general conclusions. **Biochemistry**, v. 35, n. 10-11, p. 1209-1224, 1941.

RYU, H.; LEE, S.; CHUNG, K. Chemical oxygen demand removal efficiency of biological treatment process treating tannery wastewater following seawater flocculation. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 3, p. 394-399, 2007.

SABBAH, I.; MARSOOK, T.; BASHEER, S. The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. **Process Biochemistry**, Great Britain, v. 39, p. 1947-1951, 2004.

SANTOS, A. B. **Pré-tratamento de águas residuárias de indústrias têxteis empregando o processo de lodos ativados em batelada**. 2001. 112 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

SANTOS, A. B.; MADRID, M. P.; STAMS, A. J. M.; VAN LIER, J. B.; CERVANTES, F. J. (2005). Azo dye reduction by mesophilic and thermophilic anaerobic consortia. **Biotechnology Progress**, USA, v. 21, p. 1140-1145, 2005.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P.; TARE, V.; DHOPAVKAR, Y. Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonization. **Water Research**, Great Britain, v. 39, p. 1921-1933, 2005.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT user's guide**: version 8. Cary, NC: SAS Institute Inc, 1999. 1464 p.

SCALBERT, A. Antimicrobial properties of tannins. **Phytochemistry**, v. 30, n. 12, p. 3875-3883, 1991.

SELVAM, K.; SWAMINATHAN, K.; SONG, M. H.; CHAE, K. Biological treatment of a pulp and paper industry effluent by *Fomes lividus* and *Trametes versicolor*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, Netherlands, v. 18, p. 523-526, 2002.

SILVA, N.; AMSTALDEN, V. C. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1997. 154 p.

SILVA FILHO, E. B.; VAN HAANDEL, A. C.; CAVALCANTI, P. F. F.; SILVA, V. L.; MOTTA, M. Avaliação da respirometria para determinação da demanda bioquímica de oxigênio. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 11., 2004, Natal. **Anais do XI Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004.

SOTO, M.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Anaerobic biodegradability and toxicity of eucalyptus fiber board manufacturing wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Great Britain, v. 52, p. 163-176, 1991.

SUVILAMPI, J. E.; RINTALA, J. A. Pilot scale comparison of thermophilic aerobic suspended carrier biofilm process and activated sludge process in pulp and paper effluent treatment. **Water Science and Technology**, Great Britain, v. 50, n. 3, p. 95-102, 2004.

SVITELSKA, G. V.; GALLIOS, G. P.; ZOUBOULIS, A. I. Sonochemical decomposition of natural polyphenolic compound (condensed tannin). **Chemosphere**, v. 56, p. 981-987, 2004.

TADESSE, I.; GREEN, F. B.; PUHAKKA, J. A. Seasonal and diurnal variations of temperature, pH and dissolved oxygen in advanced integrated wastewater pond system@ treating tannery effluent. **Water Research**, Great Britain, v. 38, p. 645-654, 2004.

TEIXEIRA, R. B. **Fermentação alcoólica utilizando líquido da casca de coco verde como fonte de nutrientes**. 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Teoria e aplicações para projetos e operação. Campina Grande: epgraf, 1999. 488 p.

VELIOGLU, S. G.; CURI, K.; ÇAMLILAR, S. R. Activated sludge treatability of olive oil-bearing wastewater. **Water Research**, Great Britain, v. 26, n. 10, p. 1415-1420, 1992.

VIDAL, G.; SOTO, M.; FIELD, J.; MÉNDEZ-PAMPÍN, R.; LEMA, J. M. Anaerobic biodegradability and toxicity of wastewaters from chlorine and total chlorine-free bleaching of eucalyptus kraft pulps. **Water Research**, Great Britain, v. 31, n. 10, p. 2487-2494, 1997.

VIDAL, G.; VIDELA, S.; DIEZ, M. C. Molecular weight distribution of *Pinus radiata* kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 183-191, 2001.

VIJAYA, P. P.; SANDHYA, S. Decolorization and complete degradation of methyl red by a mixed culture. **The Environmentalist**, Netherlands, v. 23, p. 145-149, 2003.

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

VIJAYARAGHAVAN, K.; RAMANUJAM, T. K. Effect of chloride and condensable tannin in anaerobic degradation of tannery wastewaters. **Bioprocess Engineering**, v. 20, p. 499-503, 1999.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Lodos ativados. v. 4. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1997. 416 p.

XIE, D.; DIXON, R. A. Proanthocyanidin biosynthesis - still more questions than answers? **Phytochemistry**, v. 66, p. 2127-2144, 2005.

YEBER, M. C.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; ZAROR, C.; DURAN, N.; MANSILLA, H. D. Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation. **Water Science & Technology**, Great Britain, v. 40, n. 11-12, p. 337-342, 1999.

ZENAITIS, M. G.; SANDHU, H.; DUFF, S. J. B. Combined biological and ozone treatment of log yard run-off. **Water Research**, Great Britain, v. 36, p. 2053-2061, 2002.

ZOUARI, N.; ELLOUZ, R. Toxic effect of coloured olive compounds on the anaerobic digestion of olive oil mill effluent in UASB-like reactors. **Journal Of Chemical Technology And Biotechnology**, Great Britain, v. 66, p. 414-420, 1996.

APÊNDICE A – Memorial de cálculo do dimensionamento do sistema de lodos ativados

DADOS DE ENTRADA

Q_{a2} = vazão afluyente (2ª etapa) = 14,4 L/d

Y = coeficiente de crescimento do lodo = 0,45 mgSSV/mgDQO

f_{up} = fração da DQO de entrada do sistema de lodos ativados não biodegradável e particulada
= 0,02

f_{cv} = equivalência entre DQO e massa orgânica de sólidos suspensos = 1,5 mgDQO/mgSSV

f = fração de lodo ativo decaído e transformado em resíduo endógeno = 0,20

t = temperatura = 27 °C

k = constante de sedimentação = 0,31 L/g

v_o = constante de sedimentação = 11 m/h

s = fator de recirculação (Q_r/Q_a) = 1

SSV/SS = fração orgânica de sólidos suspensos no reator = 0,90

s_f = fator de segurança para o decantador = 3

DIMENSIONAMENTO

Inicialmente este trabalho se dividiria em duas etapas. Na primeira o sistema de lodos ativados receberia LCCV decantado sem nenhum pré-tratamento biológico, enquanto na segunda receberia LCCV tratado através de processo anaeróbio. O sistema foi projetado de acordo com as características da segunda etapa. Contudo, não foi possível operar o reator anaeróbio com LCCV devido a contratempos ocorridos durante o experimento. Por isso apenas a primeira etapa foi realizada com as devidas adaptações operacionais.

DQO total afluyente ao sistema de lodos ativados

$$S_{ta2} = (1 - E_{UASB}) \times S_{LCCV} \quad (5)$$

onde:

S_{ta2} = DQO total do efluente anaeróbio para a 2ª etapa (mg/L);

E_{UASB} = eficiência adotada para remoção de DQO no reator UASB = 0,70;

S_{LCCV} = DQO total do LCCV = 60000 mg/L (valor medido em caracterizações preliminares).

$$S_{ta2} = 18000 \text{ mg/L}$$

Volume do reator

$$V_r = Q_{a2} \times R_{h2} \quad (6)$$

onde:

V_r = volume do tanque de aeração (L);

Q_{a2} = vazão afluyente ao sistema de lodos ativados na 2ª etapa = 14,4 L/d;

R_{h2} = tempo de detenção hidráulica na 2ª etapa = 8 d (adotado).

$$V_r = 115 \text{ L}$$

Área do reator

$$A_r = \frac{V_r}{1000 \times H_r} \quad (7)$$

onde:

A_r = área do tanque de aeração (m^2);

V_r = volume do reator = 115 L;

H_r = altura útil do reator = 0,60 m (adotado).

$$A_r = 0,19 \text{ m}^2$$

Diâmetro do reator

$$D_r = \sqrt{\frac{4 \times A_r}{\pi}} \quad (8)$$

onde:

D_r = diâmetro interno do tanque de aeração (m);

A_r = área do tanque de aeração = 0,19 m^2 .

$$D_r = 0,49 \text{ m}$$

Carga orgânica volumétrica

$$COV = \frac{Q_{a2} \times S_{ta2}}{V_r} \quad (9)$$

onde:

COV = carga orgânica volumétrica (gDQO/L.d);

Q_{a2} = vazão afluente ao sistema de lodos ativados na 2ª etapa = 14,4 L/d;

S_{ta2} = DQO total do efluente anaeróbico para a 2ª etapa = 18 g/L;

V_r = volume do tanque de aeração = 115 L.

$$COV = 2,3 \text{ gDQO/L.d}$$

Este valor está compatível com a literatura consultada para lodos ativados tratando água residuária contendo taninos (ver item REVISÃO BIBLIOGRÁFICA).

Fração da DQO afluente ao lodos ativados não biodegradável e dissolvida

Inicialmente levantou-se a possibilidade de não haver remoção de taninos, por isso considerou-se que os taninos presentes no LCCV representariam a fração não biodegradável e dissolvida do efluente anaeróbio.

$$f_{us2} = \frac{S_{usa}}{S_{ta2}} \quad (10)$$

onde:

f_{us2} = fração da DQO de entrada do sistema de lodos ativados não biodegradável e dissolvida (adimensional);

S_{usa} = DQO afluente ao lodos ativados não biodegradável e dissolvida = 13100 mg/L;

S_{ta2} = DQO total do efluente anaeróbio para a 2ª etapa = 18000 mg/L.

$$f_{us2} = 0,73$$

Constante de decaimento de lodo ativo

$$b_h = 0,24 \times (1,04)^{t-20} \quad (11)$$

onde:

b_h = constante de decaimento bacteriano (d^{-1});

t = temperatura = 27 °C.

$$b_h = 0,32 d^{-1}$$

Massa de lodo ativo presente no sistema por unidade de massa de DQO biodegradável por dia

Adotou-se tempo de retenção celular igual a 3 vezes o tempo de detenção hidráulica.

$$C_{r2} = \frac{Y \times R_{s2}}{1 + b_h \times R_{s2}} \quad (12)$$

onde:

C_{r2} = massa de lodo ativo por massa de DQO biodegradável por dia ($\text{mgX}_a.\text{d}/\text{mgDQO}$);
 Y = coeficiente de crescimento do lodo = $0,45 \text{ mgSSV}/\text{mgDQO}$;
 R_{s2} = idade do lodo na 2ª etapa = 24 d;
 b_h = constante de decaimento bacteriano = $0,32 \text{ d}^{-1}$.

$$C_{r2} = 1,26 \text{ mgX}_a.\text{d}/\text{mgDQO}$$

Fração da DQO afluyente descarregada na saída do sistema de lodos ativados

$$mS_{te2} = f_{us2} \quad (13)$$

onde:

mS_{te2} = fração da DQO afluyente ao lodos ativados descarregada no efluente (adimensional);

f_{us2} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e dissolvida = 0,73.

$$mS_{te2} = 0,73$$

Fração da DQO afluyente ao lodos ativados descarregada como lodo de excesso

$$mS_{xv2} = f_{cv} \times (1 - f_{us2} - f_{up}) \times (1 + f \times b_h \times R_{s2}) \times \frac{C_{r2}}{R_{s2}} + f_{up} \quad (14)$$

onde:

mS_{xv2} = fração da DQO afluyente descarregada como lodo de excesso (adimensional);

f_{cv} = equivalência entre DQO e massa orgânica de sólidos suspensos = $1,5 \text{ mgDQO}/\text{mgSSV}$;

f_{us2} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e dissolvida = 0,73;

f_{up} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e particulada = 0,02;

f = fração de lodo ativo decaído e transformado em resíduo endógeno = 0,20;

b_h = constante de decaimento bacteriano = $0,32 \text{ d}^{-1}$;

R_{s2} = idade do lodo na 2ª etapa = 24 d;

C_{r2} = massa de lodo ativo por massa de DQO biodegradável por dia = $1,26 \text{ mgX}_a.\text{d}/\text{mgDQO}$.

$$mS_{xv2} = 0,07$$

Fração da DQO afluente ao lodos ativados a ser oxidada no reator

$$mS_{o_2} = (1 - f_{us2} - f_{up}) \times [1 - f_{cv} \times Y + f_{cv} \times (1 - f) \times b_h \times C_{r2}] \quad (15)$$

onde:

mS_{o_2} = fração da DQO afluente oxidada no reator (adimensional);

f_{us2} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e dissolvida = 0,73;

f_{up} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e particulada = 0,02;

f_{cv} = equivalência entre DQO e massa orgânica de sólidos suspensos = 1,5 mgDQO/mgSSV;

Y = coeficiente de crescimento do lodo = 0,45 mgSSV/mgDQO;

f = fração de lodo ativo decaído e transformado em resíduo endógeno = 0,20;

b_h = constante de decaimento bacteriano = 0,32 d⁻¹;

C_{r2} = massa de lodo ativo por massa de DQO biodegradável por dia = 1,26 mgX_a.d/mgDQO.

$$mS_{o_2} = 0,20$$

Verificação da soma das frações de DQO

$$\sum mS = 1 \quad (16)$$

$$mS_{te2} + mS_{xv2} + mS_{o_2} = 0,73 + 0,07 + 0,20 = 1 \text{ (OK!)}$$

Concentração de lodo inerte no reator

Considerando que o descarte de lodo ocorra no decantador, a idade do lodo pode ser obtida através da seguinte equação:

$$R_{s2} = \frac{V_r \times X_{t2}}{(Q_{a2} - q_2)X_e + q_2 \times X_{r2}} \quad (17)$$

onde:

X_{t2} = concentração de lodo no reator durante a 2ª etapa (g/L);

q_2 = vazão de descarte de lodo na 2ª etapa (L/d);

X_e = concentração de lodo na saída do decantador (g/L);

X_{r2} = concentração de lodo de retorno na 2ª etapa (g/L).

Admitindo-se $X_e \cong 0$ e isolando q_2 , tem-se:

$$q_2 = \frac{V_r \times X_{r2}}{R_{s2} \times X_{r2}} \quad (18)$$

Substituindo a eq. (6) na eq. (18), tem-se:

$$\frac{Q_{a2}}{q_2} = \frac{R_{s2} \times X_{r2}}{R_{h2} \times X_{r2}} \quad (19)$$

Aplicando-se balanço de massa bacteriana no decantador, tem-se:

$$(s+1) \times Q_{a2} \times X_{r2} = q_2 \times X_{r2} + s \times Q_{a2} \times X_{r2} \quad (20)$$

Substituindo q_2 da eq. (19) na eq. (20), tem-se:

$$\frac{X_{r2}}{X_{r2}} = \frac{(s+1) \times R_{s2} - R_{h2}}{s \times R_{s2}} \quad (21)$$

Por definição, a concentração de lodo inerte é dada por:

$$X_{i2} = \frac{f_{up}}{f_{cv}} \times \frac{Q_{a2}}{q_2} \times S_{ia2} \quad (22)$$

Finalmente, aplicando a eq. (21) na eq. (19) e substituindo na eq. (22) tem-se:

$$X_{i2} = \frac{f_{up} \times S_{ia2} \times [(s+1) \times R_{s2} - R_{h2}]}{f_{cv} \times R_{h2} \times s} \quad (23)$$

onde:

X_{i2} = concentração de lodo inerte (mg/L);

f_{up} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e particulada = 0,02;

S_{ta2} = DQO total do efluente anaeróbio para a 2ª etapa = 18000 mg/L;

s = fator de recirculação (Q_r/Q_a) = 1;

R_{s2} = idade do lodo na 2ª etapa = 24 d;

R_{h2} = tempo de detenção hidráulica na 2ª etapa = 8 d (adotado);

f_{cv} = equivalência entre DQO e massa orgânica de sólidos suspensos = 1,5 mgDQO/mgSSV;

$$X_{i2} = 1200 \text{ mg/L}$$

Concentração de lodo ativo no reator

$$X_{a2} = (1 - f_{us2} - f_{up}) \times \frac{C_{r2} \times S_{ta2}}{R_{h2}} \quad (24)$$

onde:

X_{a2} = concentração de lodo ativo (mg/L);

f_{us2} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e dissolvida = 0,73;

f_{up} = fração da DQO de entrada do sistema não biodegradável e particulada = 0,02;

C_{r2} = massa de lodo ativo por massa de DQO biodegradável por dia = 1,26 mg X_a .d/mgDQO;

S_{ta2} = DQO total do efluente anaeróbio para a 2ª etapa = 18000 mg/L;

R_{h2} = tempo de detenção hidráulica na 2ª etapa = 8 d (adotado).

$$X_{a2} = 714 \text{ mg/L}$$

Resíduo endógeno no reator

$$X_{e2} = f \times b_h \times R_{s2} \times X_{a2} \quad (25)$$

onde:

X_{e2} = resíduo endógeno (mg/L);

f = fração de lodo ativo decaído e transformado em resíduo endógeno = 0,20;

b_h = constante de decaimento bacteriano = 0,32 d⁻¹;

R_{s2} = idade do lodo na 2ª etapa = 24 d;

X_{a2} = concentração de lodo ativo = 714 mg/L.

$$X_{e2} = 1083 \text{ mg/L}$$

Lodo orgânico no reator

$$X_{v2} = X_{a2} + X_{e2} + X_{i2} \quad (26)$$

onde:

X_{v2} = concentração de lodo orgânico (mg/L);

X_{a2} = concentração de lodo ativo = 714 mg/L;

X_{e2} = resíduo endógeno = 1083 mg/L;

X_{i2} = concentração de lodo inerte = 1200 mg/L.

$$X_{v2} = 2997 \text{ mg/L}$$

DQO efluente do sistema de lodos ativados

$$S_{te2} = mS_{te2} \times S_{ta2} \quad (27)$$

onde:

S_{te2} = DQO de saída do sistema de lodos ativados (mg/L);

mS_{te2} = fração da DQO afluyente ao lodos ativados descarregada no efluente = 0,73;

S_{ta2} = DQO total do efluente anaeróbico para a 2ª etapa = 18000 mg/L.

$$S_{te2} = 13100 \text{ mg/L}$$

DQO removida diariamente

$$S_{rem} = \frac{(S_{ta2} - S_{te2}) \times Q_{a2}}{10^6} \quad (28)$$

onde:

S_{rem2} = quantidade de DQO removida por dia (kg/d);

S_{ta2} = DQO total do efluente anaeróbico para a 2ª etapa = 18000 mg/L;

S_{te2} = DQO de saída do sistema de lodos ativados = 13100 mg/L;

Q_{a2} = vazão afluyente ao sistema de lodos ativados na 2ª etapa = 14,4 L/d.

$$S_{rem2} = 0,071 \text{ kg/d}$$

Produção diária de lodo orgânico

$$X_{vprod2} = \frac{X_{v2} \times Q_{a2}}{10^6} \quad (29)$$

onde:

X_{vprod2} = quantidade de lodo orgânico produzido por dia (kg/d);

X_{v2} = concentração de lodo orgânico = 2997 mg/L;

Q_{a2} = vazão afluyente ao sistema de lodos ativados na 2ª etapa = 14,4 L/d.

$$X_{vprod2} = 0,043 \text{ kg/d}$$

Razão entre lodo orgânico produzido e DQO removida

$$\frac{X_{vprod2}}{S_{rem2}} = \frac{0,043 \text{ kg / d}}{0,071 \text{ kg / d}} = 0,61 \quad (30)$$

Concentração total de lodo no reator

$$X_{t2} = \frac{X_{v2}}{1000 \times \frac{SSV}{SS}} \quad (31)$$

onde:

X_{t2} = concentração total de lodo no tanque de aeração (g/L);

X_{v2} = concentração de lodo orgânico = 2997 mg/L;

SSV/SS = fração orgânica de sólidos suspensos no reator = 0,90 (adotado).

$$X_{t2} = 3,33 \text{ g/L}$$

Concentração de lodo na linha de retorno

Isolando X_{r2} da eq. (21) tem-se:

$$X_{r2} = \frac{X_{t2} \times [(s+1) \times R_{s2} - R_{h2}]}{s \times R_{s2}} \quad (32)$$

onde:

X_{r2} = concentração de lodo de retorno (g/L);

X_{t2} = concentração total de lodo no reator = 3,33 g/L;

s = fator de recirculação (Q_r/Q_a) = 1;

R_{s2} = idade do lodo na 2ª etapa = 24 d;

R_{h2} = tempo de detenção hidráulica na 2ª etapa = 8 d (adotado).

$$X_{r2} = 5,55 \text{ g/L}$$

Vazão de descarte de lodo

$$q_2 = \frac{V_r \times X_{t2}}{R_{s2} \times X_{r2}} \quad (18)$$

onde:

q_2 = vazão de descarte de lodo na 2ª etapa (L/d);

V_r = volume do tanque de aeração = 115 L;

X_{t2} = concentração total de lodo no reator = 3,33 g/L;

R_{s2} = idade do lodo na 2ª etapa = 24 d;

X_{r2} = concentração de lodo de retorno = 5,55 g/L.

$$q_2 = 2,9 \text{ L/d}$$

Concentração limitante de lodo no decantador

Como a porcentagem de lodo ativo é menor que 30%, os valores das constantes de sedimentação foram escolhidos para a situação de sedimentação boa.

$$X_{L2} = \frac{X_{r2}}{2} \times \left[1 + \left(1 - \frac{4}{k \times X_{r2}} \right)^{0,5} \right] \quad (33)$$

onde:

X_{L2} = concentração limite de lodo no tanque de decantação (g/L);

X_{r2} = concentração de lodo de retorno = 5,55 g/L;

k = constante de sedimentação = 0,31 L/g.

Como há uma indeterminação na eq. (33), não existe concentração limitante para esta situação, logo o adensamento não é o processo limitante.

Concentração crítica de lodo no decantador

$$X_c = \frac{4}{k} \quad (34)$$

onde:

X_c = concentração crítica de lodo no tanque de decantação (g/L);

k = constante de sedimentação = 0,31 L/g.

$$X_c = 12,90 \text{ g/L}$$

Velocidade descensional da fase líquida na parte inferior do decantador

$$u_2 = v_o \times (k \times X_{L2} - 1) \times e^{-k \times X_{L2}} \quad (35)$$

onde:

u_2 = velocidade descensional da fase líquida no fundo do decantador (m/h);

v_o = constante de sedimentação = 11 m/h;

k = constante de sedimentação = 0,31 L/g;

X_{L2} = concentração limite de lodo no tanque de decantação (g/L).

Como a concentração limite não existe, não é possível determinar o valor da velocidade descensional.

Concentração mínima de lodo no decantador

$$X_{m2} \times e^{-k \times X_{m2}} = (X_{r2} - X_{m2}) \times (k \times X_{L2} - 1) \times e^{-k \times X_{L2}} \quad (36)$$

onde:

X_{m2} = concentração mínima de lodo no tanque de decantação (g/L);

k = constante de sedimentação = 0,31 L/g;

X_{r2} = concentração de lodo de retorno = 5,55 g/L;

X_{L2} = concentração limite de lodo no tanque de decantação (g/L).

Como X_{L2} é indeterminado, também não é possível encontrar o valor da concentração mínima.

Cálculo da área de seção transversal mínima do decantador na parte cilíndrica

Como o processo limitante não é o adensamento, logo o decantador é dimensionado em função da clarificação.

$$A_{\min,c} = \frac{s_f \times (Q_{a2} - q_2)}{1000 \times v_o \times e^{-k \times X_{r2}}} \quad (37)$$

onde:

$A_{\min,c}$ = área mínima de seção transversal do decantador na parte cilíndrica em função da clarificação como etapa limitante (m²);

s_f = fator de segurança para o decantador = 3;

Q_{a2} = vazão afluyente ao sistema de lodos ativados na 2ª etapa = 0,6 L/h;

q_2 = vazão de descarte de lodo na 2ª etapa = 0,12 L/h;

v_o = constante de sedimentação = 11 m/h;

k = constante de sedimentação = 0,31 L/g;

X_{r2} = concentração total de lodo no reator = 3,33 g/L.

$$A_{\min,c} = 0,0004 \text{ m}^2$$

Diâmetro mínimo do decantador

$$D_{d \min} = \sqrt{\frac{4 \times A_{\min,c}}{\pi}} \quad (38)$$

onde:

D_{dmin} = diâmetro mínimo do decantador (m);

$A_{\text{min,c}}$ = área mínima de seção transversal do decantador na parte cilíndrica em função da clarificação como etapa limitante = 0,0004 m².

$$D_{\text{dmin}} = 0,022 \text{ m}$$

O baixo valor obtido ocorreu devido à vazão afluente pequena.

Quantidade de lodo produzido por dia

As dimensões definitivas do decantador serão calculadas considerando descarga do lodo de excesso em regime de batelada.

$$X_{\text{tprod2}} = \frac{X_{\text{vprod2}} \times 1000}{\frac{\text{SSV}}{\text{SS}}} \quad (39)$$

onde:

X_{tprod2} = quantidade de lodo produzido diariamente (g/d);

X_{vprod2} = quantidade de lodo orgânico produzido por dia = 0,043 kg/d;

SSV/SS = fração orgânica de sólidos suspensos no reator = 0,90 (adotado).

$$X_{\text{tprod2}} = 48 \text{ g/d}$$

Volume diário de lodo produzido

$$V_{\text{lodo2}} = \frac{X_{\text{tprod2}}}{X_{r2}} \quad (40)$$

onde:

V_{lodo2} = volume de lodo produzido por dia (L/d);

X_{tprod2} = quantidade de lodo produzido diariamente = 48 g/d;

X_{r2} = concentração de lodo de retorno = 5,55 g/L.

$$V_{\text{lodo2}} = 8,6 \text{ L}$$

O volume adotado para o cone do decantador foi de 15 L.

Área final do decantador

$$A_{dec} = \frac{3 \times V_{cone}}{1000 \times h_{cone}} \quad (41)$$

onde:

A_{dec} = área do decantador (m^2);

V_{cone} = volume do cone do decantador = 15 L (adotado);

h_{cone} = altura do cone do decantador = 0,40 m (adotado).

$$A_{dec} = 0,11 \text{ m}^2$$

Diâmetro do decantador

$$D_{dec} = \left(\frac{4 \times A_{dec}}{\pi} \right)^{0,5} \quad (42)$$

onde:

D_{dec} = diâmetro interno do tanque de decantação (m);

A_{dec} = área do decantador = 0,11 m^2 .

$$D_{dec} = 0,38 \text{ m}$$

Volume total do decantador

$$V_{dec} = A_{dec} \times \left(h_{cil} + \frac{h_{cone}}{3} \right) \times 1000 \quad (43)$$

onde:

V_{dec} = volume do tanque de decantação (L);

A_{dec} = área do decantador = 0,11 m^2 ;

h_{cil} = altura do cilindro do decantador = 0,30 m (adotado);

h_{cone} = altura do cone do decantador = 0,40 m (adotado).

$$V_{\text{dec}} = 49 \text{ L}$$

Pelo volume final do decantador secundário verifica-se que o tanque foi superdimensionado.

Tempo de detenção hidráulica na 1ª etapa

$$R_{h1} = \frac{S_{LCCV}}{1000 \times COV} \quad (44)$$

onde:

R_{h1} = tempo de detenção hidráulica empregado na 1ª etapa (d);

S_{LCCV} = DQO total do LCCV = 60000 mg/L (valor medido em caracterizações preliminares);

COV = carga orgânica volumétrica = 2,3 gDQO/L.d.

$$R_{h1} = 26,7 \text{ d}$$

Vazão afluyente na 1ª etapa

$$Q_{a1} = \frac{V_r}{R_{h1}} \quad (45)$$

onde:

Q_{a1} = vazão afluyente empregada na 1ª etapa (L/d);

V_r = volume do tanque de aeração = 115 L;

R_{h1} = tempo de detenção hidráulica empregado na 1ª etapa = 26,7 d.

$$Q_{a1} = 4,3 \text{ L/d}$$

Razão entre X_t e X_r na 1ª etapa

Rearranjando a eq. (21) tem-se:

$$\frac{X_{t1}}{X_{r1}} = \frac{s \times R_{s1}}{(s+1) \times R_{s1} - R_{h1}} \quad (46)$$

onde:

X_{t1} = concentração total de lodo no reator durante a 1ª etapa (g/L);

X_{r1} = concentração de lodo de retorno na 1ª etapa (g/L);

s = fator de recirculação (Q_r/Q_a) = 1;

R_{s1} = idade do lodo na 1ª etapa = 90 d (adotado);

R_{h1} = tempo de detenção hidráulica empregado na 1ª etapa = 26,7 d.

$$X_{t1}/X_{r1} = 0,59$$

Vazão de descarte de lodo na 1ª etapa

$$q_1 = \frac{V_r}{R_{s1}} \times \frac{X_{t1}}{X_{r1}} \quad (47)$$

onde:

q_1 = vazão de descarte de lodo durante a 1ª etapa (L/d);

V_r = volume do reator = 115 L;

R_{s1} = idade do lodo na 1ª etapa = 90 d (adotado);

X_{t1}/X_{r1} = razão entre concentração total de lodo no reator e concentração de lodo de retorno durante a 1ª etapa = 0,59.

$$q_1 = 0,8 \text{ L/d}$$

APÊNDICE B – Perfis de taxa de consumo de oxigênio dos ensaios de toxicidade e de inibição permanente

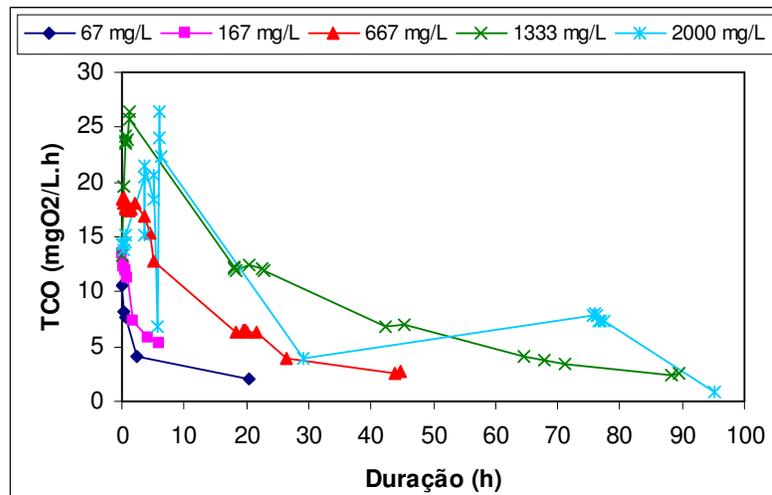


Figura 14. Perfil de TCO no teste preliminar 1 com efluente sintético para diferentes valores de DQO no fermentador

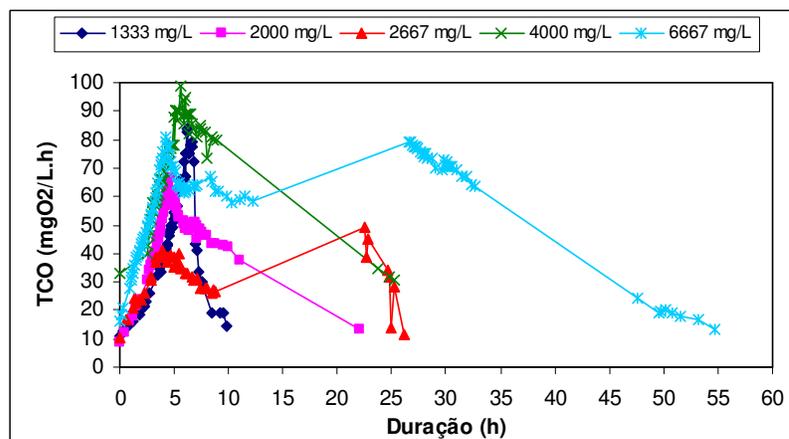


Figura 15. Perfil de TCO no teste preliminar 2 com efluente sintético para diferentes valores de DQO no fermentador

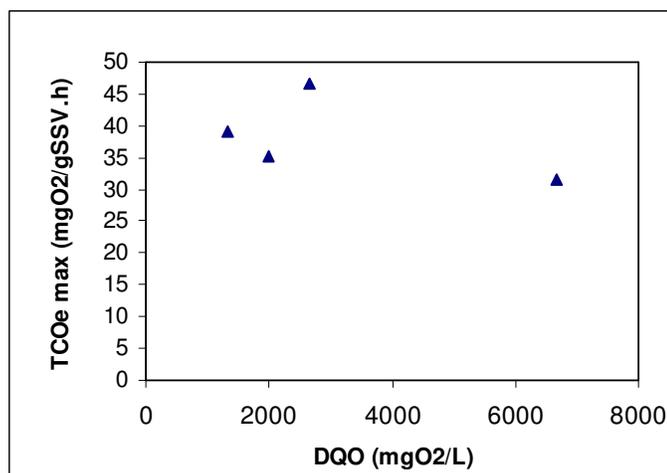


Figura 16. Valores de TCOe máxima no teste preliminar 2 para escolha da DQO no fermentador

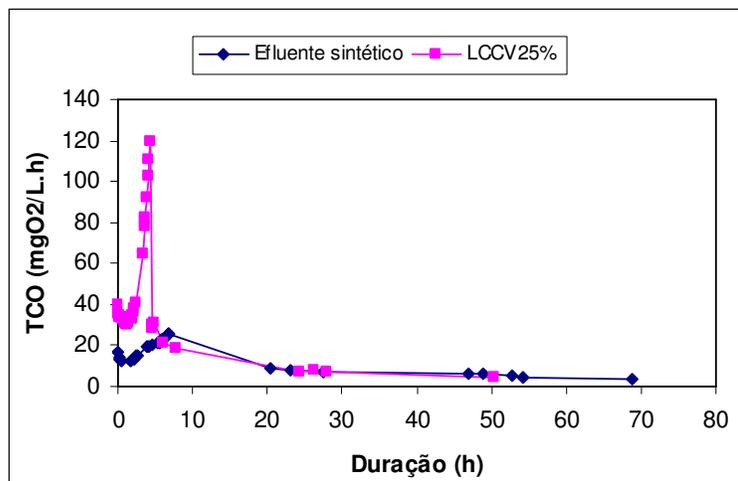


Figura 17. Perfil de TCO do teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (toxicidade)

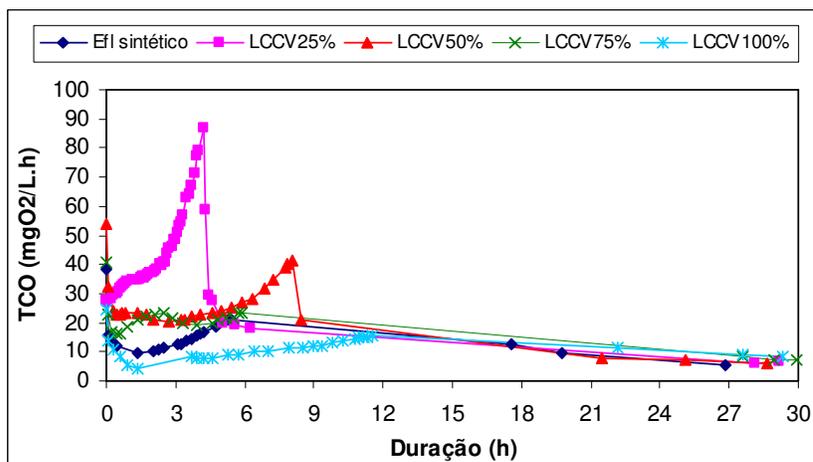


Figura 18. Perfil de TCO para LCCV esterilizado no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (toxicidade)

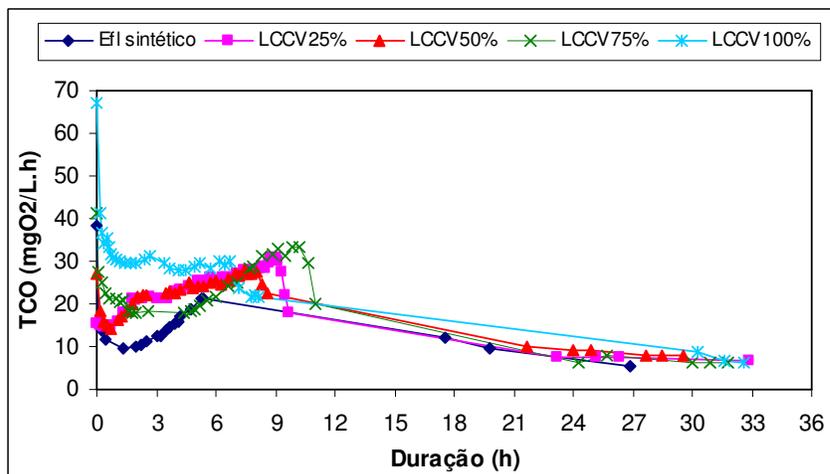


Figura 19. Perfil de TCO com LCCV *in natura* no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (toxicidade)

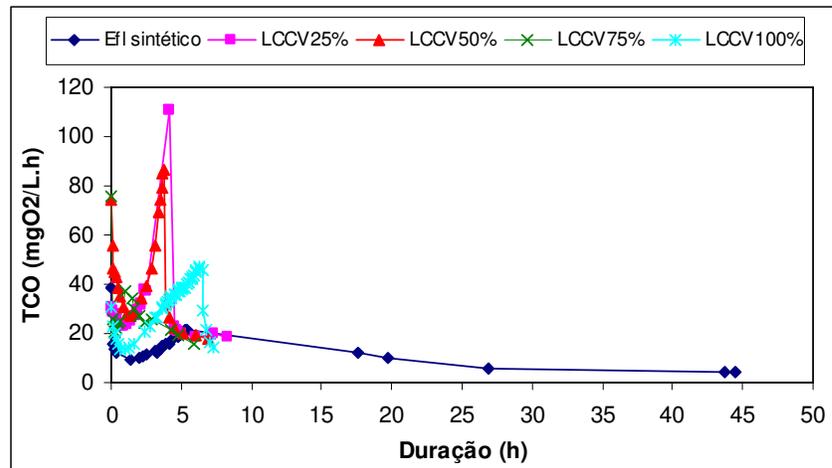


Figura 20. Perfil de TCO com LCCV esterilizado no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (inibição permanente)

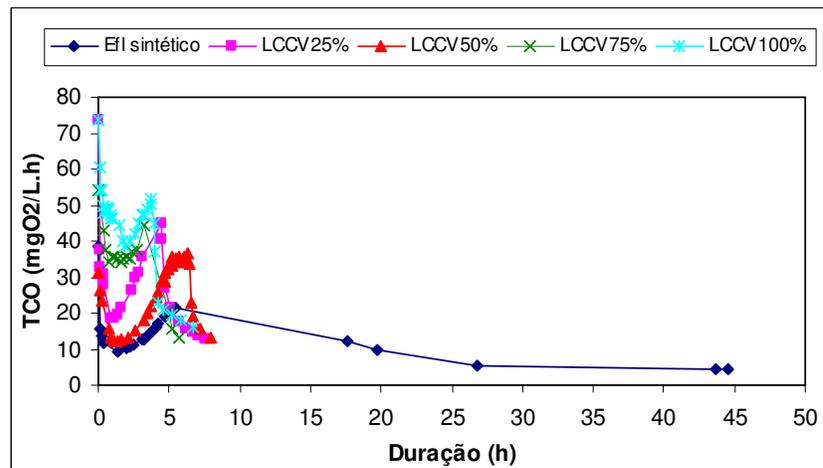


Figura 21. Perfil de TCO com LCCV *in natura* no teste preliminar 1 – verificação da influência de leveduras (inibição permanente)

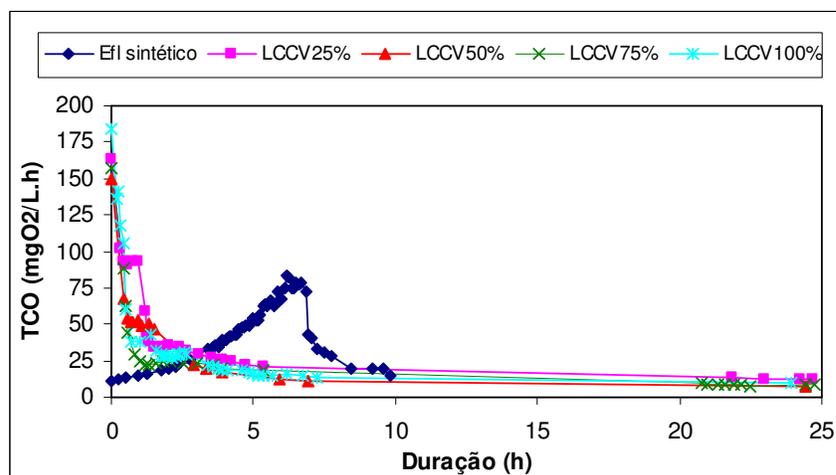


Figura 22. Perfil de TCO para LCCV esterilizado no ensaio de toxicidade

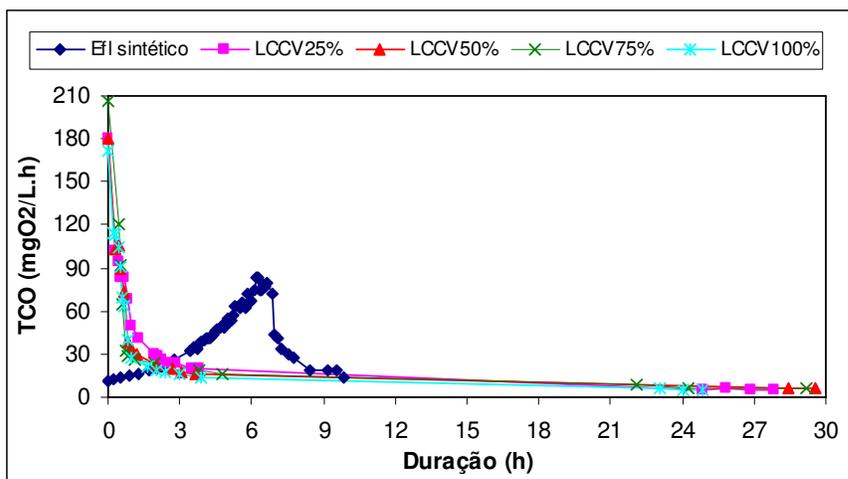


Figura 23. Perfil de TCO com LCCV *in natura* no ensaio de toxicidade

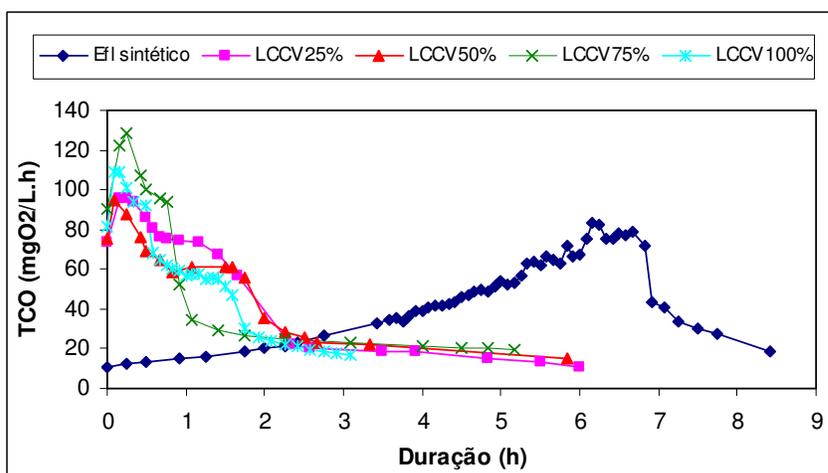


Figura 24. Perfil de TCO para LCCV esterilizado no ensaio de inibição permanente

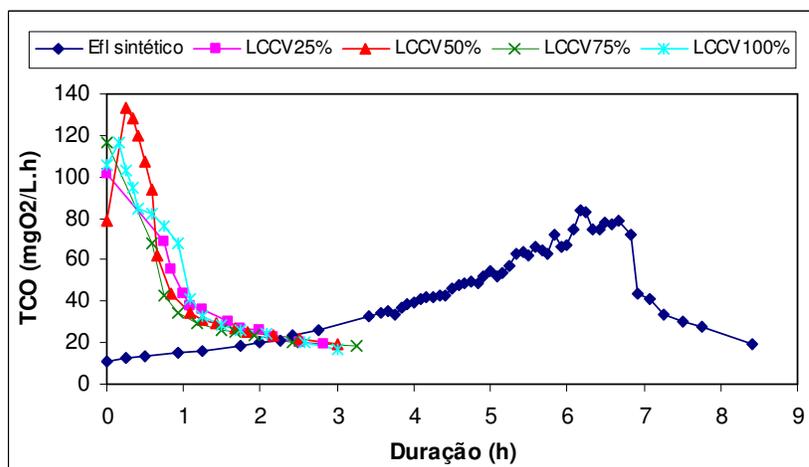


Figura 25. Perfil de TCO com LCCV *in natura* no ensaio de inibição permanente

APÊNDICE C – Verificação de linearidade da medição manual da taxa de consumo de oxigênio

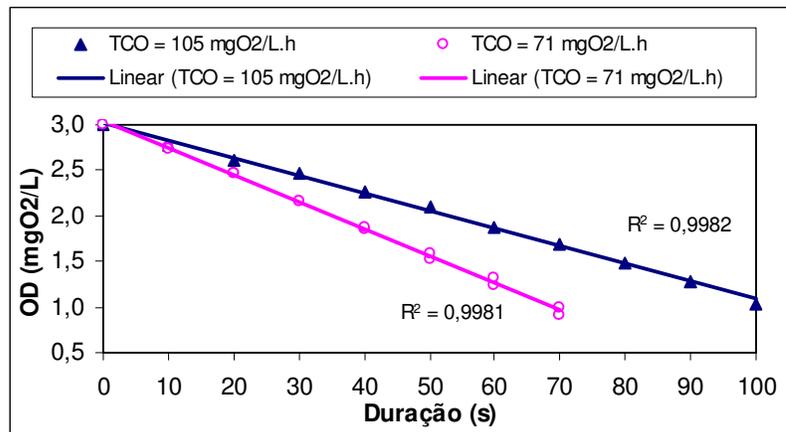


Figura 26. Teste de linearidade nos 20 minutos iniciais do ensaio

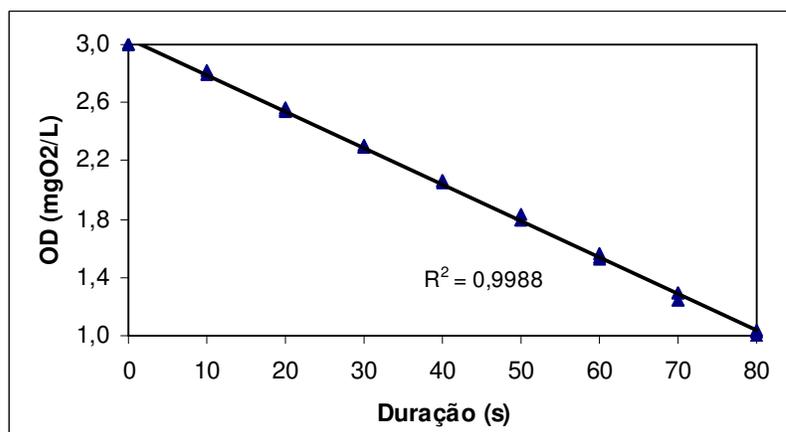


Figura 27. Teste de linearidade para 45 min de duração do ensaio

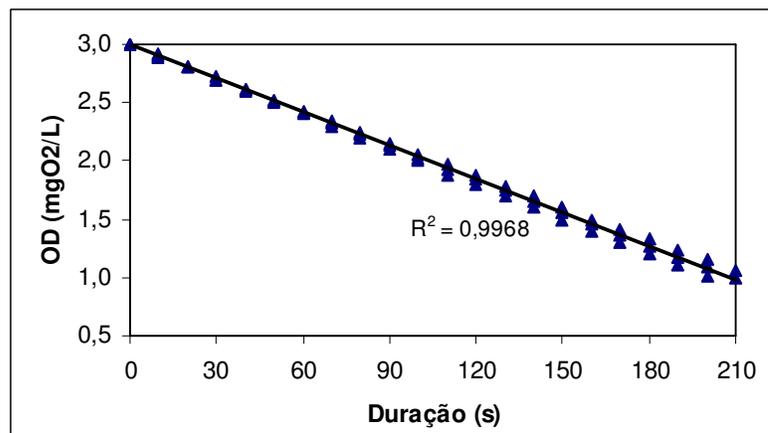


Figura 28. Teste de linearidade para 2,3 h de duração do ensaio

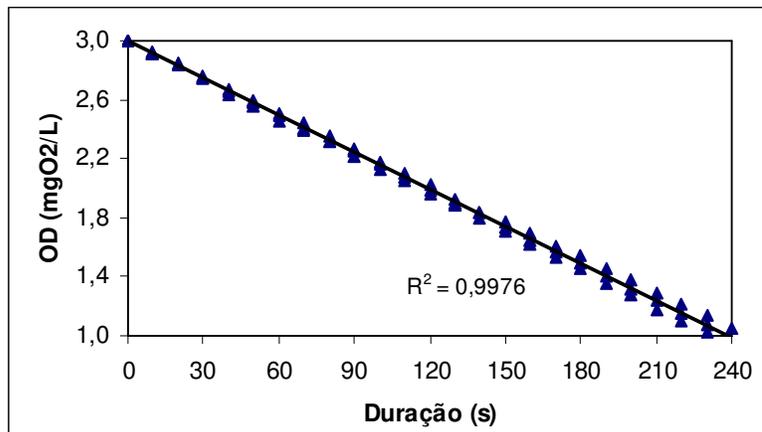


Figura 29. Teste de linearidade para 3,0 horas de duração do ensaio

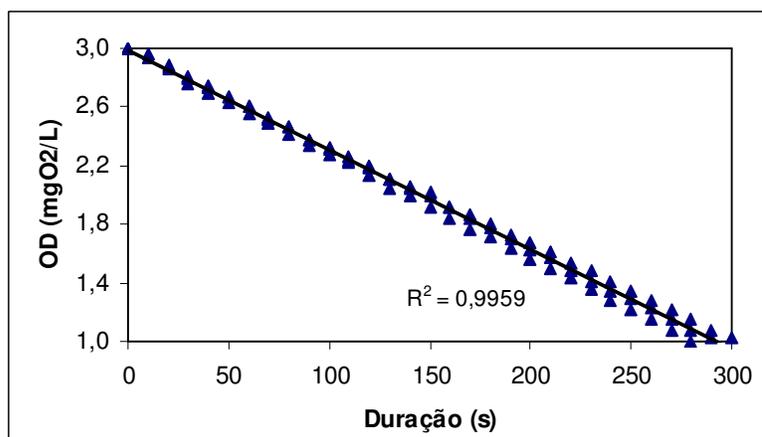


Figura 30. Teste de linearidade para 4,0 horas de duração do ensaio

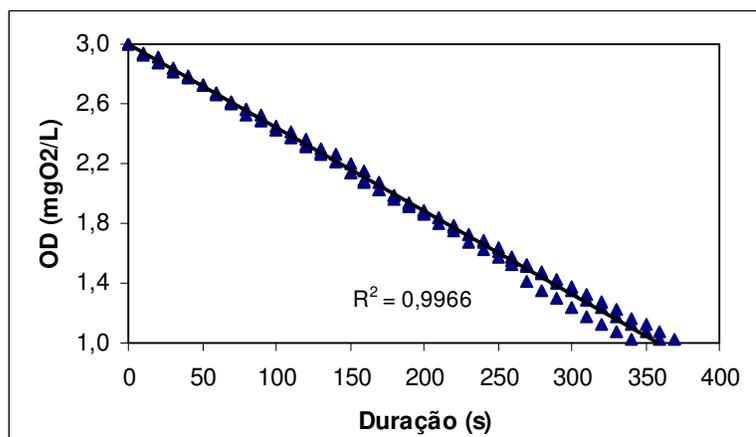


Figura 31. Teste de linearidade para 5,0 horas de duração do ensaio

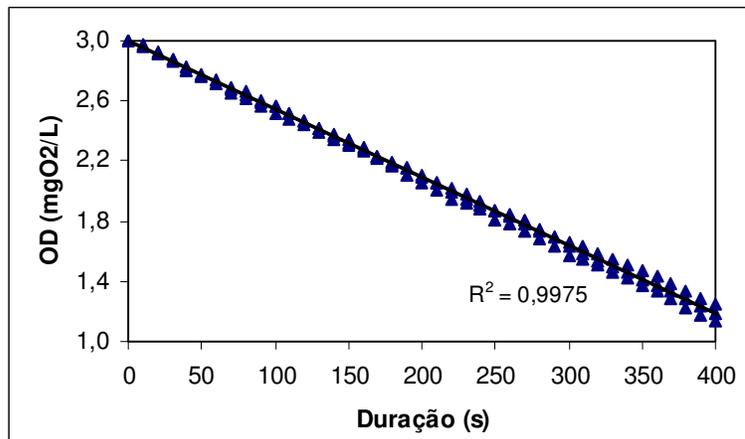


Figura 32. Teste de linearidade para 6,0 horas de duração do ensaio

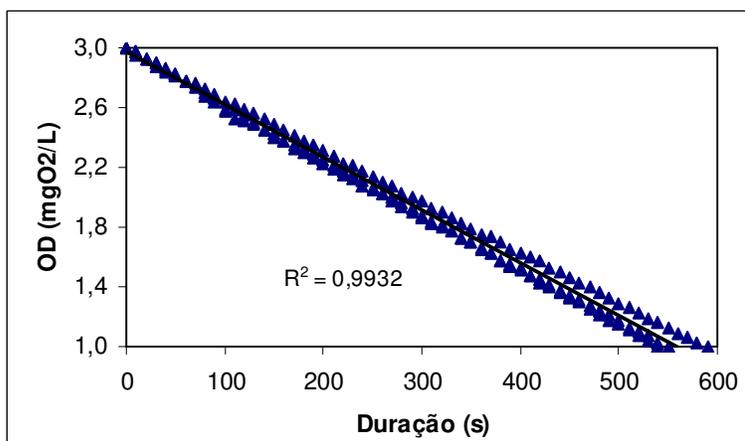


Figura 33. Teste de linearidade para 7,0 horas de duração do ensaio

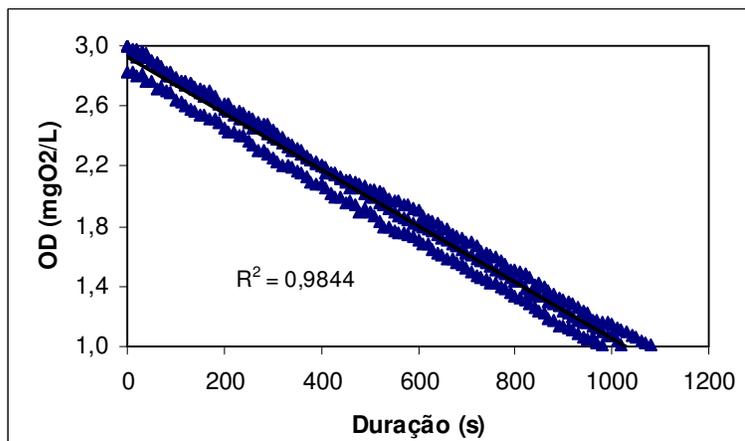


Figura 34. Teste de linearidade para 22,7 horas de duração do ensaio

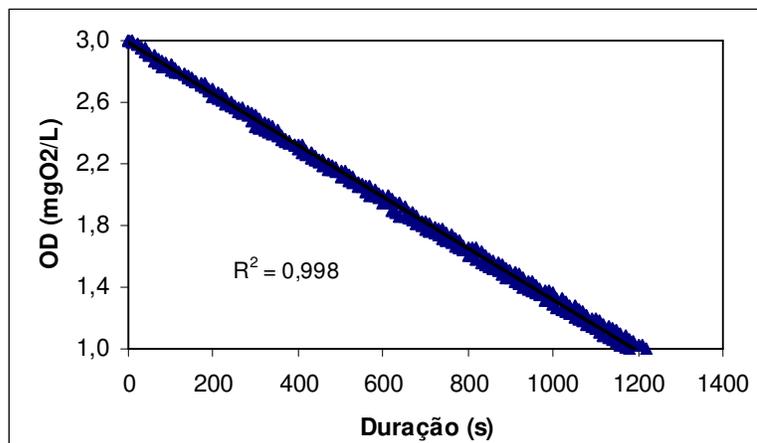


Figura 35. Teste de linearidade para 24,5 horas de duração do ensaio

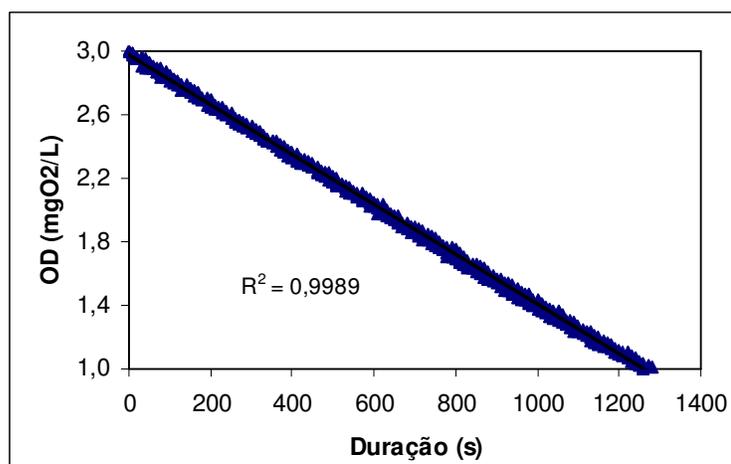


Figura 36. Teste de linearidade para 28,5 horas de duração do ensaio

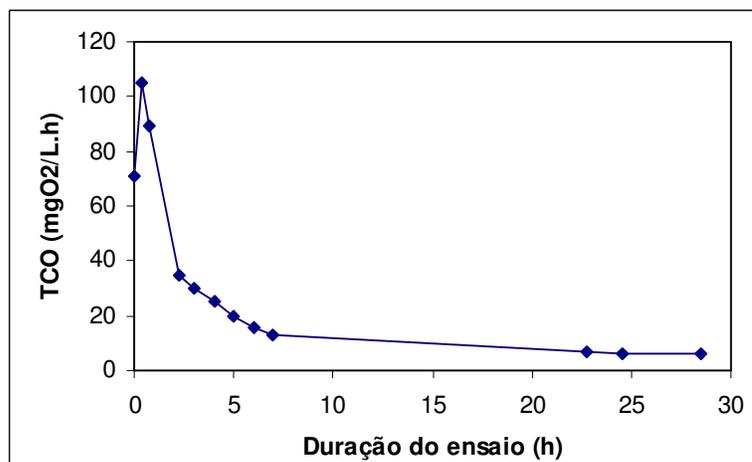


Figura 37. Perfil de TCO do teste de linearidade

APÊNDICE D – Análise de variância dos modelos de regressão aplicados aos dados de respirometria

Tabela 8 – Análise de variância dos modelos de regressão para teste de toxicidade

Tipo de LCCV	Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Razão F	Valor-P
Esterilizado	TCOe máxima	1	1699,1449	1699,1449	16,48	0,0067
	Erro	6	618,5405	103,0901		
	Total	7	2317,6854			
<i>In natura</i>	TCOe máxima	1	1858,5390	1858,5390	13,58	0,0103
	Erro	6	820,9472	136,8245		
	Total	7	2679,4862			
Esterilizado + <i>In natura</i>	TCOe máxima	1	3555,8977	3555,8977	33,18	< 0,0001
	Erro	14	1500,4735	107,1767		
	Total	15	5056,3712			

Tabela 9 – Análise de variância dos modelos de regressão para teste de inibição permanente

Tipo de LCCV	Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Razão F	Valor-P
Esterilizado	TCOe máxima	1	134,6534	134,6534	6,53	0,0432
	Erro	6	123,7182	20,6197		
	Total	7	258,3716			
<i>In natura</i>	TCOe máxima	1	38,0390	38,03897	1,18	0,3196
	Erro	6	193,9140	32,3190		
	Total	7	231,9530			
Esterilizado + <i>In natura</i>	TCOe máxima	1	157,9148	157,9148	6,51	0,0230
	Erro	14	339,5086	24,2506		
	Total	15	497,4234			

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)