



**PRODUÇÃO DE BIOGÁS NO TRATAMENTO
DOS EFLUENTES LÍQUIDOS DE *Coffea
arabica L.* EM REATOR UASB PARA O
POTENCIAL APROVEITAMENTO NA
SECAGEM DO CAFÉ**

MARCO ANTÔNIO CALIL PRADO

2006

MARCO ANTÔNIO CALIL PRADO

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS NO TRATAMENTO DOS EFLUENTES
LÍQUIDOS DE *Coffea arabica* L. EM REATOR UASB PARA O
POTENCIAL APROVEITAMENTO NA SECAGEM DO CAFÉ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras
como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Agrícola, área de concentração
Processamento de Produtos Agrícolas, para a obtenção do
título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. Frederico Faúla de Sousa

Co-orientadores

Prof. PhD. Cláudio M. Montenegro Campos

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Prof. Dr. Flávio Meira Borém

**LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2006**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Prado, Marco Antônio Calil

Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos de *Coffea arabica L.* em reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café / Marco Antônio Calil Prado. -- Lavras: UFLA, 2006.

206 p. : il.

Orientador: Frederico Faúla de Sousa

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Café. 2. Águas residuárias. 3. Reator UASB. 4. Biogás. 5. Metano.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-628.35

-633.7386

MARCO ANTÔNIO CALIL PRADO

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS NO TRATAMENTO DOS EFLUENTES
LÍQUIDOS DE *Coffea arabica L.* EM REATOR UASB PARA O
POTENCIAL APROVEITAMENTO NA SECAGEM DO CAFÉ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras
como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Agrícola, área de concentração Irrigação e
Drenagem, para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 30 de outubro de 2006

Prof. PhD. Cláudio Milton Montenegro Campos

DEG/UFLA

Prof Dr. Evandro de Castro Melo

DEA/UFV

**Frederico Faúla de Sousa
UFLA
Orientador**

**LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL**

OFERECIMENTO

A Deus.

À todas as pessoas que lutam pelas causas ambientais.

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, José Marcos.

A minha mãe, Noêmia.

A minha irmã, Juliana.

A todos os meus familiares e amigos.

Aos amigos e colegas da Nestlé Waters.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Engenharia, pela oportunidade da realização do mestrado e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A Deus, Senhor da vida e Deus da providência.

A minha família, pelo carinho e apoio incondicionais.

Ao orientador, professor Frederico Faúla de Sousa, pela orientação, apoio e amizade.

Ao co-orientador e professor, Cláudio Milton Montenegro Campos, pela orientação, confiança, incentivo e amizade.

Aos co-orientadores professores, Mário César Guerreiro e Flávio Meira Borém, pelo apoio, amizade e orientações.

A Juliana Ribeiro do Carmo, graduanda em Química, pela grande ajuda no laboratório e pela amizade.

Ao LAADEG/UFLA, na pessoa do professor Cláudio Gouvêa Botelho e das laboratoristas Juliana de Resende Pedroso e Pamela Mattioli de Oliveira, pelo apoio, amizade e convivência.

À Central de Análise e Prospecção Química, do Departamento de Química da UFLA, na pessoa do professor Mário César Guerreiro e do laboratorista Héderson G. Vilela.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola; às secretarias do Departamento de Engenharia, Ana Daniela dos Santos, Juliana S. Santos e Sandra Luíza A.dos Santos; ao operador Alexander T. Teixeira e aos demais funcionários do Departamento de Engenharia.

Ao colega de mestrado e engenheiro agrícola Aguinaldo Menegassi P. Lourenço, pela amizade, ajuda e convivência.

Ao engenheiro agrícola Emerson Teruaki Mochizuki e aos graduandos Pablo José da Silva e Érico Tadao Teramoto, pela amizade e convivência.

Ao Departamento de Ciências dos Alimentos da UFLA, na pessoa da professora Maria de Fátima P. Barcelos, do professor Eduardo Valério. B.Vilas Boas e das laboratoristas Constantina M. B.Torres, Sandra M.L. Silva e Creuza P.A. Rezende.

A todos os colegas de curso e professores em geral, pela troca de conhecimentos, amizade e convivência.

A todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para que este trabalho pudesse ser realizado.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	i
LISTA DE UNIDADES E CONSTANTES	iv
LISTA DE FÓRMULAS E SÍMBOLOS QUÍMICOS.....	vi
RESUMO GERAL	vii
GENERAL ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1	01
1 INTRODUÇÃO GERAL	01
2 REFERENCIAL TEÓRICO	04
2.1 Energia e combustíveis	04
2.2 A energia na atualidade	05
2.3 A secagem do café	09
2.4 A energia na secagem do café	11
2.5 O biogás	12
2.6 O biogás como fonte energética	15
2.7 Características do metano e de outros componentes do biogás	16
2.8 O aproveitamento do biogás como fonte de energia	18
2.9 A produção de café no Brasil e no mundo	19
2.10 O processamento pós-colheita do café e os seus resíduos	20
2.11 Características dos resíduos sólidos do café e seu potencial poluidor	22
2.12 O consumo de água no processamento por via úmida do café	24
2.13 A composição química e o potencial poluidor das ARC	24
2.14 O tratamento das ARC	31
2.15 O tratamento das ARC em reator UASB	35
2.16 Vantagens e características do reator UASB	38
2.17 A digestão anaeróbia	41

	Página
2.18 A produção do biogás no tratamento anaeróbio	44
2.19 Estimativas da produção de metano	44
2.19.1 Produção de metano a partir da composição química do efluente	45
2.19.2 Produção de metano a partir da DQO degradada	46
2.19.3 Produção de metano a partir da DBOu degradada	47
2.19.4 Produção de metano a partir dos sólidos totais voláteis	48
2.19.5 Modelos matemáticos para prever a produção de metano	48
2.20 Fatores que afetam a produção de biogás	48
2.21 Caracterização e monitoramento do tratamento	52
2.22 O biogás no tratamento das ARC e de outros resíduos do café	54
2.23 A quantificação da produção do biogás	56
2.24 A análise da composição química do biogás	57
2.25 O aproveitamento do biogás na secagem do café	60
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

CAPÍTULO 2: O tratamento anaeróbio das águas residuárias do café em sistema TAE – UASB – LAF	72
1 RESUMO	72
2 ABSTRACT	73
3 INTRODUÇÃO	74
4 MATERIAL E MÉTODOS	76
4.1 Caracterização e localização do experimento	76
4.2 Produção das águas residuárias do café	79
4.3 Caracterização dos períodos e sub-períodos de tratamento	81
4.4 Pontos de amostragem	83
4.5 Análises químicas, físico-químicas e bioquímicas	83
4.6 Monitoramento dos parâmetros do processo	84

	Página
4.7 Cálculos estatísticos	87
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1 Características das águas residuárias do café coco	88
5.2 Resultados do monitoramento dos parâmetros do processo	89
5.3 Resultados das análises químicas e físico-químicas no período completo ..	96
5.4 Resultados das análises químicas e físico-químicas nos períodos e subperíodos	102
6 CONCLUSÕES	123
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
CAPÍTULO 3: O potencial de produção do biogás das águas residuárias do café	128
1 RESUMO	128
2 ABSTRACT	129
3 INTRODUÇÃO	130
4 MATERIAL E MÉTODOS	134
4.1 Caracterização e localização do experimento	134
4.2 Caracterização da produção teórica do biogás	135
4.2.1 Método baseado na DBO ₅ removida, com a correção da temperatura e da pressão - Método 1	136
4.2.2 Método baseado na DQO removida, com a correção da temperatura e da pressão - Método 2	138
4.2.3 Método baseado na DQO removida, com a correção da temperatura pelo K(t) - Método 3	138
4.2.4 Método baseado na DBO ₅ removida, com a correção da temperatura pelo K(t) - Método 4.....	139
4.3 Caracterização da medição prática da produção do biogás	139

	Página
4.4 Caracterização da massa específica do biogás	140
4.5 Cálculos estatísticos	141
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	143
5.1 Resultados da produção teórica do biogás	143
5.2 Resultados da medição da produção prática do biogás	152
5.3 Resultados da massa específica	156
6 CONCLUSÕES	159
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
CAPÍTULO 4: Análise de metano no biogás produzido a partir das águas	
residuais do café	163
1 RESUMO	163
2 ABSTRACT.....	164
3 INTRODUÇÃO	165
4 MATERIAL E MÉTODOS	167
4.1 Amostragem do biogás	167
4.2 Caracterização da cromatografia gasosa	169
4.3 Calibração do método de análise.....	170
4.4 Cálculos da concentração de metano no biogás	173
4.5 Cálculos dos poderes caloríficos teóricos do biogás.....	173
4.6 Cálculos da permutabilidade do biogás	174
4.7 Cálculos estatísticos	176
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	177
5.1 Resultados da calibração do método	177
5.2 Resultados das análises de metano	179
5.3 Resultados dos cálculos dos poderes caloríficos teóricos	187
5.4 Resultados dos cálculos da permutabilidade	189

	Página
6 CONCLUSÕES	191
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	192
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES GERAIS	194
ANEXOS	196
Anexo A – Fotos do sistema de tratamento das ARC	196
Anexo B – Fotos da cromatografia gasosa	199
Anexo C – Dados das análises de metano	202

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	amplitude
AGV	ácidos graxos voláteis
AI	alcalinidade intermediária
AM	atividade metanogênica
AMT	atividade metanogênica teórica
ANOVA	<i>analyses of variance</i>
AP	alcalinidade parcial
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ARC	águas residuárias do processamento por via úmida do café
AT	alcalinidade total
A-TAE	afluente do TAE
A-UASB	afluente do UASB
C	concentração
C/N	relação carbono e nitrogênio
CAPQ	Central de Análise e Prospecção Química
cc	café cereja
CE	condutividade elétrica
CEPECAFÉ	Centro de Tecnologia e Processamento do Café
CG	cromatografia gasosa
CGL	cromatografia gás-líquido
CGS	cromatografia gás-sólido
CH	carga hidráulica
COB	carga orgânica biológica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM/MG	Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais
COT	Carbono orgânico total
COV	carga orgânica volumétrica
cps	café pergaminho seco
CV	coeficiente de variação
DBO ₅	demanda bioquímica de oxigênio
DBO _u	demanda última de oxigênio
DCA	Departamento de Ciências dos Alimentos
DCT	detector de condutividade térmica
DEG	Departamento de Engenharia
DIC	detector de ionização de chama
DQI	Departamento de Química
DQO	demanda química de oxigênio
d	densidade relativa
E	eficiência

EE	extrato etéreo
E-LAF	efluente da LAF
EPAMIG	Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
E-UASB	efluente do UASB
FA	filtro anaeróbio
FBC	filtro de bagaço de cana-de-açúcar
Fc	F calculado
FID	<i>flame ionization detector</i>
FSM	filtro de serragem de madeira
Fv	fonte de variação
GL	graus de liberdade
GLP	gás liquefeito do petróleo
h	altura
K(t)	fator de correção para temperatura
K(t)	constante de correção de temperatura
LAADEG	Laboratório de Análise de Água e Efluentes do Departamento de Engenharia
LAF	lagoa aerada facultativa
L _o	carga
LPV	Laboratório de Processamento de Produtos Vegetais
M	massa molecular
m	massa
MDQ	minimum detectivity quantity
MS	matéria seca
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
OCDE	Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômicos
OD	oxigênio dissolvido
OIE	oferta interna de energia
P	pressão
PB	proteína bruta
PC	poder calorífico
PCI	poder calorífico inferior
PCS	poder calorífico superior
pH	potencial hidrogeniônico
PIB	produto interno bruto
PLOT	porous layer open tubular
p _o	pressão atmosférica nas CNTP
PPN	produção prática pela diferença de nível
PPVC	produção prática pelo volume de água coletado
PTB	produção teórica de biogás
PVC	Policloreto de vinila
Q	vazão

QM	quadrados médios
r	coeficiente de correlação
r ²	coeficiente de determinação
RAFA	reator anaeróbio de fluxo ascendente
Sal	salinidade
sc	saca de café
SNK	Student-Newman-Keuls
SP	sólidos sedimentáveis
SQ	soma de quadrados
SS	sólidos em suspensão
SSV	sólidos em suspensão voláteis
ST	sólidos totais
STD	sólidos totais dissolvidos
STF	sólidos totais fixos
STV	sólidos totais voláteis
t	temperatura
TAE	tanque de acidificação e equalização
TCD	<i>thermal conductivity detector</i>
TDH	tempo de detenção hidráulica
TEP	tonelada equivalente de petróleo
TPS	<i>three fase separator</i> (separador trifásico)
UASB	<i>upflow anaerobic sludge blanket</i>
UFLA	Universidade Federal de Lavras
V	volume
v	velocidade
VAR	vazão de água regulada
W	Wobbe
Y	coeficiente de produção da biomassa
ρ	massa específica ou densidade absoluta

LISTA DE UNIDADES E CONSTANTES

%	porcentagem	
atm	atmosfera ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	
b.u.	base úmida	
bar	bar ($\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$)	1 bar = 0,9869 atm = 100 kPa
C	coulomb (A.s)	
cal	caloria termoquímica	1 cal = 4,184 J
cm^3	centímetro cúbico	
CNTP	condições normais de temperatura e pressão	1 atm e 273,15 K (0°C)
d	dia	
dm^3	decímetro cúbico	
$\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$	deci-siemens por metro	
g	constante de aceleração da gravidade	$g = 9,80665 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
g	grama	
G	giga	10^9
h	hora	
J	joule ($\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$)	1 J = 0,2390 cal
K	grau Kelvin	$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273,15$
K	quilo	10^3
Kcal	quilo-caloria	
Kg	quilograma	
KW.h	quilo-watt-hora	$2,773 \times 10^{-7} \text{ KWh} = 1 \text{ J}$
L	litros	
Lpm	litros por minuto	
M	mega	10^6
m^3	metro cúbico	
M_{ar}	massa molar média do ar	$M_{\text{ar}} = 0,02890 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mcal	mega-caloria	
mg	miligrama	
min	minuto	
ml	mililitro	
mm	milímetro	$1 \times 10^{-3} \text{ m}$
mV	mili-volt	
°C	grau Celsius	
Pa	Pascal ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)	1 atm = $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
ppm	partes por milhão	
psi	libras por polegada quadrada	$14,696 \text{ psi} = 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$

R	constante universal dos gases ideais	$R = 8,3144126 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $R = 0,08206 \text{ L.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
s	segundo	
T	tera	10^{12}
Tcal	tera-caloria	
TJ	tera-Joule	
TWh	tera-watt-hora	
u.m.a.	unidade de massa atômica	
V_m	Volume molar de um gás ideal nas CNTP	$V_m = 22,4138 \text{ L.mol}^{-1}$
W	watt (J.s^{-1})	
z	altitude local (m)	$z = 922,12 \text{ m}$
ΔH	variação de entalpia	
μm	micrômetro	$1 \times 10^{-6} \text{ m}$
$\mu\text{S.cm}^{-1}$	micro-Síemens por centímetro	
ρ_{ar}	massa específica do ar nas CNTP	$\rho_{\text{ar}} = 1,293 \text{ Kg.m}^{-3}$
ρ_{ar}	massa específica do ar à 15°C e 1 atm	$\rho_{\text{ar}} = 1,200 \text{ Kg.m}^{-3}$

LISTAS DE FÓRMULAS E SÍMBOLOS QUÍMICOS

- CH ₃	grupo metil
- COOH	grupo carboxílico
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CH ₃ COOH	Ácido acético
CH ₃ COONa	Acetato de sódio
CH ₄	Metano
C _n H _a O _b N _d	fórmula empírica para um composto biodegradável
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono ou gás carbônico
CO ₃ ⁻²	Carbonato
Cu	Cobre
Fe	Ferro
H ⁺	cátion Hidrogênio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
H ₂ O	Água
H ₂ O _{vapor}	vapor de água
H ₂ S	Ácido sulfídrico ou gás sulfídrico
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
He	Hélio
HS ⁻	ânion hidrogenossulfeto
K	Potássio
Mn	Manganês
N ₂	Nitrogênio
Na	Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₃	Amônia
Ni	Níquel
O ₂	Oxigênio
OH ⁻	ânion Hidroxila
P	Fósforo
PO ₄ ⁻³	Ortofosfato
SO ₂	Dióxido de enxofre
Zn	Zinco

RESUMO GERAL

PRADO, Marco Antônio Calil. **Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos de *Coffea arabica* L. em reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café.** 2006. 206p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG ¹

Este trabalho teve como objetivo o estudo da produção de biogás no tratamento das águas residuárias do processamento por via úmida do café (ARC) em sistema de tratamento anaeróbio em escala de laboratório. O sistema utilizado era composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um trocador de calor, um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB – UpFlow Anaerobic Sludge Blanket), uma lagoa aerada facultativa (LAF), um tanque de equalização e um gasômetro, localizado no Laboratório de Análise de Água (LAADEG), do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As ARC foram preparadas a partir do processamento por via úmida de café coco. O monitoramento do sistema foi realizado por meio de análises químicas e físico-químicas; pelo monitoramento dos parâmetros de funcionamento do processo; pela quantificação da produção de biogás no reator UASB e análise da porcentagem de metano, utilizando cromatografia gasosa e pelos cálculos dos poderes caloríficos e da permutabilidade do biogás. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ), do Departamento de Química, da UFLA. O tratamento foi realizado durante 190 dias e o pH foi controlado em alguns períodos de tempo, pela adição de hidróxido de sódio no TAE ou no reator UASB. Considerando apenas o reator UASB, os valores máximos e mínimos obtidos na entrada foram de 235 a 7.064 mg.L⁻¹ para DQO; 200 a 3.913 mg.L⁻¹ para DBO₅, 500 a 11.153 mg.L⁻¹ para STV e 4,5 a 7,8 para o pH. Na saída do reator UASB, os valores foram de 39 a 2.333 mg.L⁻¹ para DQO; 15 a 1.300 mg.L⁻¹ para DBO₅, 272 a 2.749 mg.L⁻¹ para STV e 6,16 a 7,93 para o pH. As eficiências de remoção de DQO, DBO₅ e STV no UASB foram de 32,7 a 93,1%, 44,7 a 94,6 e 24,2 a 90,2%, respectivamente. Considerando o sistema todo, os valores mínimos e máximos de DQO, DBO₅, STV e pH na entrada foram de 305 a 7.233 mg.L⁻¹, 235 a 3.562 mg.L⁻¹, 665 a 4.873 mg.L⁻¹, 4,5 a 7,8, respectivamente. Os valores mínimos e máximos de DQO, DBO₅, STV e pH, na saída do sistema, foram de 13 a 1.944 mg.L⁻¹, 10 a 580 mg.L⁻¹, 215 a 2.487 mg.L⁻¹, 6,6 a 8,7, respectivamente. Os valores mínimos e máximos de vazão foram de 0,0043 a 0,0374 m³.d⁻¹ e de COV foram 0,14 a 20,29 kgDQO.m⁻³.d⁻¹.

¹ Comitê orientador: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Orientador), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA e Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-orientadores).

A eficiência de remoção da DQO, da DBO₅ e dos STV do sistema apresentou variações de 46,4 a 98,2%, 64,6 a 97,9% e 41,9 a 89,0%, respectivamente. A produção teórica de biogás no reator UASB apresentou valores entre 0,537 a 0,580 m³.kg⁻¹DQO e de 0,537 a de 0,580 m³.kg⁻¹DBO₅. A porcentagem de metano no biogás variou de 48,60 a 68,14%, variações estas devido às diversas condições do processo de tratamento. A massa específica média encontrada para o biogás foi de 0,665 kg.m⁻³. De uma maneira geral, os resultados obtidos foram satisfatórios e próximos dos valores de pesquisas referenciadas neste trabalho.

Palavras-chave: águas residuárias do café, reator UASB, biogás, metano.

GENERAL ABSTRACT

PRADO, Marco Antônio Calil. **Biogas production in the treatment of *Coffea arabica* L. wastewaters in UASB reactor for the potential use in the coffee drying.** 2006. 206p. Thesis (Master degree in Agricultural Engineering). Federal University of Lavras, MG ²

This work had the purpose of studying the biogas production in the treatment of the wet processing coffee wastewaters (ARC) in an anaerobic treatment system in laboratorial scale. The system used was composed of an acidification and equalization tank (TAE), a heat-exchanging, an upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB), a facultative aerated pond (LAF), an equalization tank and a gas tank, assembled in the Water Analysis Laboratory (LAADEG), of the Engineering Department at the Federal University of Lavras (UFLA). The ARC were produced from the wet processing of the natural coffee. The system monitoring was carried out by chemical and physical-chemical analysis; by the process operating monitoring; by biogas production quantification in UASB reactor and methane percentage analysis by gas chromatography and by biogas calorific power and permutation calculations. The gas chromatography analysis was carried out in the Center of Chemical and Prospection Analysis (CAPQ), of the Chemistry Department at UFLA. The treatment was carried out for a period of 190 days and the pH was controlled for some periods by adding sodium hydroxide into the TAE or the UASB. Considering only the UASB reactor the maximum and minimum values obtained in the affluent ranged from 235 to 7064 mg.L⁻¹ for COD; 200 to 3913 mg.L⁻¹ for BOD₅, 500 to 11.153 mg.L⁻¹ for TVS and 4,5 to 7,8 for pH. In the outlet of the UASB reactor, the values were 39 to 2333 mg.L⁻¹ for COD; 15 to 1300 mg.L⁻¹ for BOD₅, 272 to 2749 mg.L⁻¹ for TVS and 6,2 a 7,9 for pH. The efficiencies of removing COD, BOD₅ and TVS in the UASB varied from 32,7 to 93,1%, 44,7 to 94,6% and 24,2 a 90,2%, respectively. Considering the full system, the minimum and maximum values of COD, BOD₅, TVS and pH in the inlet ranged from 305 to 7233 mg.L⁻¹, 235 to 3562 mg.L⁻¹, 665 to 4873 mg.L⁻¹ and 4,5 to 7,8, respectively. The minimum and maximum values of COD, BOD₅, TVS and pH in the system outlet varied from 13 to 1944 mg.L⁻¹, 10 to 580 mg.L⁻¹, 215 to 2487 mg.L⁻¹, 6,6 to 8,7, respectively. The minimum and maximum values of the flow rate were 0,0043 to 0,0374 m³.d⁻¹ and to VLR were 0,14 to 20,29 KgCOD.m⁻³.d⁻¹. The efficiencies of removing COD, BOD₅ and TVS of the

² Guidance Committee: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Adviser), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA and Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-Advisers).

system presented variations ranging from 46,4 to 98,2%, 64,6 to 97,9% and 41,9 to 89,0%, respectively. The theoretical biogas production in the UASB reactor presented values ranging from 0,537 to 0,580 m³.Kg⁻¹COD and 0,537 to 0,580 m³.Kg⁻¹BOD₅. The methane percentage in the biogas presented values varying from 48,60 to 68,14%, which were caused by several conditions of the treatment process. The biogas mean specific mass obtained was 0,665 Kg.m⁻³. On a general view, the results obtained were satisfactory and close to the values of the researches mentioned in the theoretical reference of this work.

Key-words: Coffee wastewater, UASB reactor, biogas, methane.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

A energia é um dos fatores essenciais para os processos produtivos da nossa sociedade. O crescente nível tecnológico e a elevada atividade industrial tornaram-se possíveis graças às diversas formas de energia disponíveis na atualidade. A dependência energética do setor agrícola com relação aos combustíveis fósseis é uma questão que merece ser discutida. O consumo de combustíveis desta origem representa aproximadamente 60,5% da energia consumida no setor agrícola. O preço elevado, a futura escassez e a contaminação ambiental causada pelo uso dos mesmos são questões de importante interesse econômico e ambiental.

Outro aspecto a se considerar é o desperdício da energia quando não se aproveitam os resíduos agroindustriais e a poluição ambiental causada pela disposição não controlada destes no ambiente.

No processamento pós-colheita do café, desde a etapa de lavagem até o seu beneficiamento, há um considerável consumo de energia, sendo a etapa de secagem a que mais demanda energia, correspondendo a, aproximadamente, 60% do total de energia consumida no processamento pós-colheita. É de grande necessidade a busca da redução dos gastos energéticos e da utilização de novas fontes substitutas ou complementares no processamento do café.

O aproveitamento dos resíduos originados no processamento do café pode e deve ser utilizado como uma fonte de energia alternativa e complementar. A casca do café possui valor energético equivalente a 14.644 kJ.kg⁻¹. Os compostos orgânicos, presentes nas águas residuárias do seu processamento por via úmida (ARC), oriundas das etapas de descascamento, desmucilamento e lavagem, são ricos em carboidratos e possuem considerável

valor energético. Durante o processamento, a cada quilograma de café cereja (cc) processado, 45,5% da matéria seca é eliminada na forma de resíduos e, na maioria das vezes, estes são lançados sem tratamento adequado no ambiente, tornando-se um agente poluidor. As ARC podem ser tratadas por processos de digestão anaeróbia, diminuindo assim o seu potencial poluidor, ocorrendo a produção de lodo, de efluente líquido clarificado e de biogás, o qual pode ser usado como combustível.

Uma opção para o tratamento anaeróbio das ARC são os reatores *UpFlow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), que possuem boa eficiência de conversão da matéria orgânica em subprodutos estabilizados por bactérias anaeróbias, sendo que o biogás é um deles. O biogás possui o metano como constituinte principal, o qual possui considerável valor energético. No entanto, os trabalhos de tratamento das ARC em reatores UASB ainda não estão consolidados.

Alguns experimentos, em escala de bancada e piloto, têm sido realizados nos principais países produtores de café, mostrando variações nos resultados da eficiência da conversão da matéria orgânica e da produção de biogás. Estas variações são provocadas por uma série de fatores, tais como as características funcionais dos reatores, as variações na composição química das ARC, as variações no processo e as interferências ambientais, as diferenças entre as espécies de café processado, as diferenças no processamento do café (descascado, desmucilado) e a presença de produtos estranhos (terra, areia, graxa, etc.) e de produtos tóxicos (como os compostos fenólicos presentes no café e resíduos de pesticidas).

Há uma necessidade premente do desenvolvimento de pesquisas nesta área, a fim de se conhecer as condições ideais do tratamento das ARC, do potencial de produção de biogás e do aproveitamento deste como fonte de

energia alternativa no processamento do café, na tentativa de diminuir os gastos e as perdas com energia.

Este trabalho tem como objetivo determinar o potencial de produção de biogás a partir do tratamento anaeróbio dos efluentes líquidos gerados no processamento via úmida de *Coffea arabica L.* em reator UASB, quantificando a sua produção e caracterizando sua composição química em termos de teor de metano. Também objetivou-se a caracterização dos parâmetros químicos e físico-químicos do efluente utilizado no processo e os parâmetros de funcionamento do sistema de tratamento utilizado. O tratamento das ARC foi realizado em um sistema de bancada composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), de um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) e de uma lagoa anaeróbia facultativa (LAF).

O presente trabalho encontra-se dividido em capítulos, sendo o primeiro relacionado à introdução geral e a um amplo referencial teórico geral. O segundo capítulo refere-se aos parâmetros físicos, químicos e físico-químicos do sistema de tratamento utilizado e as suas respectivas eficiências na remoção de poluentes. O terceiro capítulo trata dos estudos da caracterização quantitativa de produção do biogás e o quarto e último capítulo traz a composição do biogás em porcentagem de metano, a sua massa específica, as estimativas teóricas dos poderes caloríficos e a sua permutabilidade com outros gases combustíveis.

Pretende-se, com este trabalho, contribuir para projetos destinados à possível utilização do biogás proveniente do tratamento das ARC, no processo de secagem do café, como combustível substituto ou complementar de outros combustíveis (como o GLP) e, ainda, contribuir para a diminuição da poluição ambiental, evitando-se o lançamento destes efluentes líquidos sem tratamento, nos solos e cursos de água e de seus subprodutos gasosos, como o metano, na atmosfera.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Energia e combustíveis

Russel (1981) e Stoker (1996) definem energia como a capacidade de realizar trabalho. Hilsdorf (2004) define três fontes básicas de energia: as forças da natureza (como a gravidade em quedas d'água), a energia atômica liberada nas reações nucleares e os combustíveis.

Atualmente, os combustíveis são as mais importantes fontes de energia. A combustão é uma reação de oxirredução, convertendo a energia potencial das ligações químicas do combustível em energia térmica útil, na forma de calor. Calor é definido como energia em trânsito. O poder calorífico de uma substância é a medida do calor que pode ser obtido pela queima dessa substância. O poder calorífico é definido como a quantidade de calor liberado pela unidade de massa (ou de volume, para combustíveis gasosos) de um combustível, quando queimado completamente em uma dada temperatura (normalmente a 18°C ou a 25°C), sendo os produtos da combustão (CO₂, H₂O, etc.) resfriados até à temperatura inicial (18°C ou à 25°C) da mistura combustível.

Pela lei da conservação da energia, tem-se que “a energia pode ser transformada de uma forma em outra, porém ela não pode ser criada ou destruída” (primeiro princípio da termodinâmica). A energia calorífica pode ser utilizada para a geração de vapor de água, aquecimento de fornos e espaços, produção de trabalho por meio de motor de combustão interna ou turbina a gás. Os combustíveis são classificados em sólidos, líquidos e gasosos e podem ser naturais (ou primários) e preparados (ou secundários). Como exemplos de combustíveis primários têm-se o carvão mineral, a madeira, o petróleo cru e o gás natural. Como exemplos de combustível secundário, têm-se o carvão vegetal e os derivados do petróleo (gasolina, óleo diesel, gás GLP, etc) e o biogás (Russel, 1981; Hilsdorf, 2004).

Uma fonte de energia renovável e largamente disponível no Brasil é a biomassa, que é proveniente dos materiais orgânicos vegetais ou animais, tais como madeira, cana-de-açúcar, mamona, resíduos sólidos e líquidos dos processamentos agroindustriais, etc. Existe um potencial energético muito elevado na biomassa, o que a torna como uma das fontes de energia alternativas ao problema da crise do petróleo e uma das principais fontes de energia do país.

2.2 A energia na atualidade

A energia, como fator de grande importância em nossa sociedade moderna, assume uma posição de destaque no setor econômico, visto que está diretamente ligada aos processos produtivos, aos custos de produção, à escassez de recursos, à preservação ambiental e ao aproveitamento de resíduos.

No mundo, há uma grande demanda de energia nos processos produtivos, para o fornecimento de bens e serviços à crescente massa populacional mundial. As fontes energéticas mais utilizadas na atualidade, como os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) e o potencial hidráulico da água, serão insuficientes para suprir a crescente demanda energética. Os combustíveis fósseis são uma fonte de energia não renovável e, por isso, sua disponibilidade é limitada, comprometendo o fornecimento de energia para o futuro e ainda têm-se a poluição ambiental gerada pelos resíduos da sua utilização. O aproveitamento do potencial energético da água, para a geração de eletricidade, é um processo caro e que gera impactos ambientais negativos, além de não ser disponível para muitos países.

Segundo Braga et al. (2002), a média diária de consumo de energia do ser humano saltou de 2.000 kcal.dia⁻¹ (nos primórdios da civilização) para 60.000 kcal.dia⁻¹, na época da Revolução Industrial e, atualmente, ela é de 125.000 kcal.dia⁻¹. Os combustíveis fósseis correspondem a 80,3% do total das fontes de energia para o mundo, conforme Tabela 1. Um dos grandes problemas

energéticos da atualidade é a dependência da humanidade com relação aos combustíveis fósseis, pois, sendo uma fonte energética não renovável, sua escassez irá comprometer o desenvolvimento das atividades humanas.

TABELA 1 Oferta de energia mundial em 2003

Fonte	%
Petróleo	35,3
Carvão mineral	24,1
Gás natural	20,9
Biomassa	11,2
Nuclear	6,4
Hidro	2,1

Fonte: Brasil, 2006.

Em termos mundiais, os recursos renováveis representam 13,3% da energia, sendo 11,2% da biomassa e 2,1% de origem hídrica. No Brasil, em 2005, a oferta interna de energia (OIE) foi de 218,6 milhões de TEP (1 TEP = 10.800 Mcal). Desse total, 97,7 milhões de TEP, ou 44,7%, correspondem à oferta interna de energia renovável. Essa proporção é das mais altas do mundo, contrastando significativamente com a média mundial, de 13,3% e mais ainda com a média dos países que compõem a Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômicos (OCDE), em sua grande maioria países desenvolvidos, de apenas 6%. Do total dos 44,7% da energia das fontes renováveis, 29,7% é proveniente da biomassa e 15,0% é de origem hídrica. A oferta interna de energia do ano de 2005 pode ser vista na Tabela 2 e na Figura 1. A demanda por energia aumenta o cada ano no país, devido ao aumento populacional e econômico. De acordo com Recúpero (2004), à medida que se desenvolverem os habitantes dos países emergentes, teremos que passar de 0,75 TEP (tonelada de equivalente de petróleo por pessoa/ano⁻¹) para algo em torno de 2 a 3 TEP. O que não é exagero, uma vez que a média mundial atual está em 1,64 TEP e, nos EUA, é de 7,98 TEP. Em 2050, quando a população mais pobre

atingir 9 bilhões de habitantes, o consumo mundial de energia terá passado de pouco menos de 9 bilhões para as cifras gigantescas de 25 a 30 bilhões de TEP.

TABELA 2 Oferta interna de energia em 2005

Fonte	%
Energia não renovável	55,3
Petróleo	38,4
Gás natural	9,3
Carvão mineral	6,4
Nuclear	1,2
Energia renovável	44,7
Hidráulica e eletricidade	15,0
Produtos da cana-de-açúcar	13,9
Lenha e carvão vegetal	13,1
Outras fontes renováveis	2,7

Fonte: Brasil, 2006.

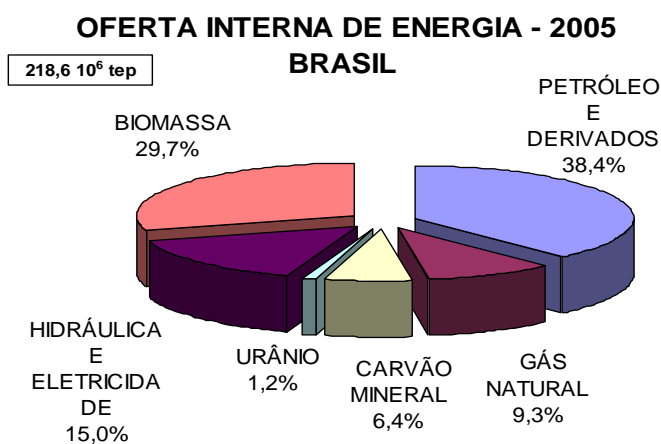


FIGURA 1 Oferta interna de energia em 2005 (Brasil, 2006).

É óbvio que as fontes energéticas do petróleo suprirão somente uma parte desta demanda. A outra parte ficará por conta das fontes renováveis e de novas tecnologias energéticas. Segundo Januzzi (2001), o consumo de

eletricidade no país vem aumentando mais do que a nossa capacidade de geração. A cada ano necessitamos de mais eletricidade para gerar cada R\$ 1,00 em nossa economia. O consumo de eletricidade cresce mais que o PIB. Em 2000, o PIB cresceu 4,2% e o consumo cresceu 4,6%. Mas, de acordo com Miller (1985) e Braga et al. (2002), são necessários aproximadamente 50 anos para se desenvolver e implantar novas tecnologias de produção e aproveitamento energético e, dessa forma, temos que recorrer o mais rapidamente às formas de energia mais prontamente disponíveis, como a da biomassa.

Do total da energia consumida no setor agropecuário brasileiro, aproximadamente 60,47% corresponde aos combustíveis fósseis (GLP, óleo diesel, óleo combustível e gás natural). Desse total, 59,2% correspondem ao consumo de óleo diesel, a eletricidade representa 15,07% e a biomassa (lenha e carvão vegetal) representa 24,46%. Isso demonstra a forte dependência do setor agropecuário em relação aos combustíveis fósseis.

A biomassa é uma fonte de energia renovável e largamente disponível no Brasil. Ela compreende os materiais orgânicos vegetais ou animais, tais como a madeira, a cana-de-açúcar, a mamona, os resíduos sólidos e líquidos dos processamentos agroindustriais, etc. Existe um potencial energético muito grande na biomassa, o que a tornará uma das fontes de energia alternativas ao problema da crise do petróleo e uma das principais fontes de energia do país. A Agência Internacional de Energia relata que a geração de energia mundial da biomassa deverá passar de 10 TWh (TeraWatt por hora) em 1995 para 27 TWh, em 2020. Isso não é muito representativo, uma vez que somente o Brasil consumiu 321,6 TWh de energia em 2002 (Bubu, 2004).

Tudo indica que haverá uma tendência do crescimento do uso da biomassa como fonte de energia. Até o final do ano de 2006, 26 novos empreendimentos de geração de energia a partir da biomassa serão implantados no país, por meio do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia

Elétrica, o PROINFA, além do aumento proporcionado pelos novos autoprodutores que surgirão.

2.3 A secagem do café

A secagem é definida como um processo de transferência de energia e massa entre o produto e o ar de secagem, com o objetivo principal de reduzir seu nível de umidade, permitindo, assim, a conservação das qualidades nutricionais e organolépticas desenvolvidas durante a fase de campo.

A secagem é uma operação importante, pois permite a antecipação da colheita e a armazenagem por períodos mais longos, mantém o poder germinativo por longos períodos, impede o desenvolvimento de microrganismos e insetos e, ainda, minimiza a perda do produto no campo (Sousa, 2004).

Na secagem do café, a convecção é o meio mais empregado. Normalmente divide-se o processo de secagem do café em duas partes: a pré-secagem e a secagem.

A pré-secagem corresponde à redução da umidade até certo teor de água, utilizando baixas ou altas temperaturas. O café pré-secado é denominado café meia-seca e, normalmente, com umidade de aproximadamente 30% b.u. Pode ser realizada tanto em terreiros quanto em secadores mecânicos. A pré-secagem em terreiros é a mais econômica; a pré-secagem mecânica, é realizada em secadores, como por exemplo, em secadores rotativos, usando-se lotes homogêneos para garantir uniformidade no processo. As cargas nos secadores rotativos são feitas com a fôrnalha apagada e posteriormente dá-se a partida na queima da fonte de aquecimento da fôrnalha, com o revolvimento da massa de grãos. Utiliza-se ventilação forçada radialmente, do centro para a extremidade, sem exaustão (Sousa, 2004).

Na secagem a umidade é reduzida em torno de 11% b.u., que é o teor de umidade para armazenamento e ou beneficiamento. A secagem deve ser

realizada de forma lenta, utilizando-se temperaturas relativamente baixas, para não danificar o grão de café. Há uma tendência para a secagem do café em secadores mecânicos, devido a fatores tais como: as variações climáticas desfavoráveis na secagem em terreiro, causando mais custos e perdas da qualidade do produto; a diminuição dos custos/encargos com mão-de-obra; o desenvolvimento tecnológico dos secadores; o aumento dos volumes de produção e a necessidade de secar o produto em tempo hábil para suprir o mercado e não diminuir a qualidade do produto (Sivetz & Desrosier, 1979; Sousa, 2004).

O café natural (composto do café coco, verde e cereja), durante o seu processo de secagem em terreiro, pode sofrer fermentação, o que ocasiona perdas de qualidade. Esse processo deve ser muito bem controlado, evitando-se secagens desuniformes.

Nos cafés descascados, despulpados e desmucilados, que são processados por via úmida, a remoção do epicarpo (exocarpo) é benéfica, pois reduz o consumo de energia, diminui o tempo de secagem e diminui, ainda, a possibilidade de ocorrência das reações químicas, bioquímicas e o ataque de microrganismos, mantendo a qualidade do produto. Entretanto, se ocorrerem rupturas nas camadas externas, durante a secagem, no pergaminho do café, haverá aumento da velocidade de troca de água do meio com o grão, favorecendo as reações de branqueamento. No café descascado, no qual há ainda parte da mucilagem, a secagem deve ser lenta e uniforme, sem causar danos físicos no pergaminho. No café desmucilado, do qual é retirada a mucilagem mecanicamente e no café despulpado, do qual é retirada a mucilagem por fermentação, a secagem também deve ser lenta e uniforme, sem causar danos físicos ao pergaminho; porém, neste caso, o processo de secagem é mais fácil e rápido do que no café descascado (Borém, 2004).

2.4 A energia na secagem do café

A secagem é uma das etapas do processamento dos produtos agrícolas que mais consome energia. A técnica da secagem apresenta baixa eficiência, alto consumo energético e, conseqüentemente, um maior custo. De acordo com Sivetz & Desrosier (1979), o processo de secagem possui eficiência na faixa de 40% a 60%. Russomano (1987) cita que, na secagem, há um alto consumo energético e que a eficiência dos combustíveis é de 40% para a lenha e de 60% a 70% para os combustíveis gasosos.

Atualmente, a lenha é o combustível mais utilizado na secagem do café, seguida pelo GLP e depois pelo óleo combustível. Segundo Sousa (2004), há um alto consumo de energia, que corresponde a mais de 60% do total da energia gasta no processamento pós-colheita do café. Este autor encontrou eficiências de 36% a 60%, obtidos com diversos tipos de secadores, como secadores intermitentes de fluxo cruzado, rotativos e de camada fixa. De Grandi (1999) encontrou uma eficiência de 58% na secagem de café, em secador de camada fixa, utilizando carvão vegetal como combustível. Reinato et al. (2001), constataram que o custo da secagem do café, nas propriedades do Sul de Minas, era quatro vezes maior para a secagem com lenha do que com GLP. Reinato et al. (2003a) citam que a secagem com lenha demanda maior mão-de-obra, tem eficiências térmicas em torno de 17%, preço menor do combustível e gera mais resíduos poluentes que a secagem com GLP, que por sua vez, demanda menos mão-de-obra, tem eficiência térmica de até 60%, porém, tem um preço mais elevado e de maior oscilação no mercado. Comparando a secagem do café utilizando lenha e GLP, em secadores rotativos, os mesmo autores obtiveram os resultados de eficiência térmica para lenha em torno de 22% e para o GLP em torno de 37%. Silva et al.(2003) citam a diferença da eficiência da secagem utilizando diversos combustíveis (carvão, lenha e palha de café), em secador intermitente de fluxo cruzado, variando de 30% a 47%. Reinato et al. (2003b)

obtiveram uma eficiência de 42% , em secador rotativo, utilizando GLP com alimentação contínua de gás.

Com relação somente à energia elétrica, de acordo com Sousa (2004), a secagem consome mais de 50% da energia elétrica total gasta no processamento do café. Os secadores verticais consomem 2,40 kWh.saca⁻¹ de café beneficiado e os secadores horizontais consomem 2,90 kWh.saca⁻¹ de café beneficiado. Na Tabela 3 encontra-se o consumo médio de energia elétrica nas diferentes operações do pré-processamento de café nas propriedades do Sul de Minas, durante a safra de café.

TABELA 3 Consumo médio de energia elétrica no processamento de café nas propriedades do Sul de Minas, durante a safra.

Operação	Quantidade de café processado		Consumo específico	Consumo médio por propriedade durante a safra	
	%	saca de 60 kg		kWh	%
Lavagem	49,8	193,6	0,4	67,7	6,9
Despolpamento	5,8	22,4	0,9	19,1	1,9
Pré-secagem	10,5	40,7	2,9	118	11,9
Secagem	56,8	220,8	2,4	530	53,6
Beneficiamento	51,8	201,4	1,3	253,8	25,7
Total				988,6	100

Fonte: Sousa, 2004.

2.5 O biogás

O biogás, conhecido como o gás dos pântanos, foi descoberto por Shirley em 1667 e é produzido por fenômenos naturais existentes em várias partes do planeta, como em pântanos, oceanos e água doce e por fontes antropogênicas, como em plantações de arroz alagado, fermentação entérica, tratamento de efluentes, aterro sanitário, etc. (Castilho Júnior, 2003; Cassini, 2003). É um gás incolor, geralmente com odor semelhante ao de ovo podre (devido à presença do gás sulfídrico), de densidade menor do que a do ar e é

constituído, principalmente, de metano, gás carbônico e outros gases em pequenas concentrações (Cassini, 2003, Metcalf & Eddy, 2003). O reconhecimento do metano como componente do biogás foi feito por Alessandro Volta, em 1776.

As formas de manejo de resíduos mais usuais, para a produção de biogás, são o tratamento de efluentes e o aterro sanitário. A China e a Índia são os pioneiros na utilização do biogás como combustível, sendo muito comum a utilização de biodigestores. Na Europa, sua utilização se popularizou após a crise energética de 1970 (Cassini, 2003).

Segundo Stafford et al. (1980), Chernicharo (1997) e Metcalf & Eddy (2003), o biogás é o gás obtido por meio dos processos de fermentação da matéria orgânica, pela atuação das bactérias anaeróbias degradantes dos compostos orgânicos presentes nos efluentes. Sendo composto, na sua maior parte, de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), contém ainda traços de vapor de água ($\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$), gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), mercaptanas e outros gases. A composição química básica do biogás e suas variáveis, a partir de algumas fontes de matérias-primas, podem ser vistas na Tabela 4.

Obtêm-se volumes diferentes de produção de biogás, quando utilizam-se matérias-primas diferentes. Os dados da Tabela 5 referem-se ao volume produzido de biogás a partir de diversos tipos de matérias-primas.

TABELA 4 Composições variáveis de biogás (em %)

Matérias-primas →	Dejetos de animais + restos vegetais	Esgoto urbano	Aterro sanitário	Esgoto urbano
Gases:		Composição (%)		
CH ₄	55–65	65-70	44,03	50–75
CO ₂	35– 5	25-30	34,20	25– 40
N ₂	0–3	traços	20,81	0,5–2,5
H ₂	0–1	traços	-----	1–3
O ₂	0–1	traços	0,52	0,1–1
H ₂ S	0–1	traços	traços	0,1– 0,5
H ₂ O _{vapor}	-----	traços	traços	variável
CO	-----	-----	traços	0–0,1
Mercaptanas	-----	-----	traços	-----
Outros gases	-----	traços	traços	-----
Fontes	1	2	3	4

Fontes: 1 – Antunes, 1981; 2 – Metcalf & Eddy, 2003; 3- Castilho Júnior, 2003; 4- Cassini, 2003.

TABELA 5 Biogás produzido a partir de diversos tipos de matérias-primas

Matéria-prima	Quantidade de matéria-prima (kg)	Quantidade de biogás produzido (m ³)	Fonte
Sólidos urbanos	1	0,40	1
Esterco de boi	1	0,04	2
Esterco de suínos	1	0,05	2
Esterco de aves	1	0,24	2
Resíduos secos vegetais	1	0,40	3
Dejetos humanos	1	0,07	4
Resíduos de frigorífico	1	0,07	5

Fontes: 1- Castilho Júnior, 2003; 2 - Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1981; 3 - Antunes, 1981; 4 - Silva, 1981; 5 - Batista, 1981.

A partir de diversas matérias-primas, obtêm-se diferentes porcentagens de metano no biogás, conforme pode ser visto na Tabela 6.

TABELA 6 Fontes de matérias-primas e porcentagem de metano no biogás

Fontes de matérias-primas	Metano (%)					
	1	2	3	4	5	6
Esgoto urbano	65-70	78	50-70			50-75
Despejo de laticínios		75			75	
Lixo sem cinzas		66				
Estrume bovino + palha		75				
Estrume fresco de porco		81				
Folhas de beterraba		84				
Soro do leite		50				
Capim fresco				70		
Vinhoto					58	
Estrume de galinha					52-60	
Fontes	1	2	3	4	5	6

Fontes: 1 – Metcalf & Eddy, 2003; 2 – Imhoff, 1966; 3 – Campos, 1999; 4 – Silva, 1981; 5 – Stafford et al, 1980; 6 – Cassini, 2003.

2.6 O biogás como fonte energética

Segundo Cassini (2003), Stafford et al. (1980) e Metcalf & Eddy (2003), o poder energético (calorífico) do biogás está relacionado com o teor existente de metano em sua composição. O potencial energético do biogás, obtido de várias fontes, pode visto na Tabela 7.

TABELA 7 Potencial energético do biogás

Fonte de biogás	Poder energético (kJ.m ⁻³)	Fonte
Esgoto urbano	22.400	1
Esgoto urbano	23.027-23.380	2
Dejetos de animais + resíduos vegetais em biodigestor chinês	23.027	3
Dejetos de animais + resíduos vegetais em biodigestor indiano	20.934-29.308	4
Vinhoto	21.610	5

Fontes: 1 – Metcalf and Eddy, 2003; 2 – Cassini, 2003; 3 – Silva, 1981; 4 - Batista, 1981. 5 – Stafford et al, 1980;

A equivalência energética do biogás com relação a outros tipos de fontes de energia pode ser vista na Tabela 8. Esta comparação é baseada no biogás obtido a partir de biodigestores alimentados com uma mistura de dejetos animais e restos vegetais, com um teor médio de 60% de metano.

TABELA 8 Equivalência energética do biogás com outras fontes de energia

Fonte energética	Quantidade	Unidade	Equivalência biogás (m³)
Lenha	1,450	kg	1
Querosene	0,342	L	1
Óleo diesel	0,358	L	1
Gasolina	0,312	L	1
GLP	0,396	kg	1

Fonte: 1- Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1981;

A equivalência energética do biogás, com 25.121 KJ.m⁻³ ou 6.000 Kcal.m⁻³ e a eletricidade é de 7 kWh por 1m³ de biogás (Izolan et al., 2005). Considerou-se para a conversão, a caloria termodinâmica, onde 1 cal equivale a 4,184 J.

2.7 Características do metano e de outros componentes do biogás

O metano é um gás combustível, pertencente à função orgânica dos hidrocarbonetos, inodoro, pouco reativo, queima em excesso de ar ou oxigênio, produzindo vapor de água, dióxido de carbono e liberando energia (Russel, 1981; Metcalf & Eddy, 2003). Algumas propriedades do metano podem ser vistas na Tabela 9.

Os poderes caloríficos superior (PCS) e inferior (PCI) do metano, comparados ao de outros combustíveis, podem ser vistos na Tabela 10. Os valores se referem à temperatura de 20°C e pressão de 1 atm. O gás GLP é uma mistura de propano e butano. O gás natural contém 85% de metano. O gás canalizado (gás da cidade), é um combustível produzido a partir da reforma

sobre vapor utilizando gás natural e nafta e contém aproximadamente 33% de metano.

TABELA 9 Propriedades químicas e físico-químicas do metano

Propriedades	Unidade	Valor	Fonte
Massa molecular	u.m.a.	16,04	1
Ponto de ebulição, a 1 atm	°C	- 164,0	1
Ponto de congelamento, a 1 atm	°C	- 182,5	1
Massa específica, a 15°C e 1 bar	kg.m ⁻³	0,68	3
Densidade relativa, a 15°C e 1 bar		0,55	3
Calor específico, a 15°C e 1 atm	kJ.Kg ⁻¹ °C ⁻¹	2.219	1
Poder calorífico inferior (PCI)	kJ.m ⁻³	35.564	2
Solubilidade em água, a 15°C e 1 bar	L.kg ⁻¹	0,033	3
Temperatura crítica	°C	- 82,57	3
Pressão crítica	bar	46,04	3

Fontes: 1 – Stafford et al, 1980; 2 – Russomano, 1987. 3 – AGA, 1993.

TABELA 10 Poder calorífico do metano e de outros combustíveis

Combustível	Unidade	PCS	PCI	Fonte
Metano (95% pureza)	kJ.kg ⁻¹	55.501	50.016	1
Propano	kJ.kg ⁻¹	50.350	46.355	1
n-butano	kJ.kg ⁻¹	49.526	45.739	1
Carvão para gás	kJ.kg ⁻¹	31.129		1
Óleo diesel	kJ.kg ⁻¹	45.522		1
Álcool etílico	kJ.kg ⁻¹	29.706		1
Querosene	kJ.kg ⁻¹	46.442		1
Metano (95% pureza)	kJ.m ⁻³	39.957	35.564	2
Gás natural	kJ.m ⁻³	41.212		2
Gás GLP gasoso	kJ.m ⁻³	112.382		2
Gás canalizado	kJ.m ⁻³	19.665		2
Gasolina A	kJ.kg ⁻¹	46.986		2
Óleo de mamona	kJ.kg ⁻¹	37.238		2
Madeira (20% umidade)	kJ.kg ⁻¹	14.853		2
Carvão vegetal	kJ.kg ⁻¹	28.451		2
Carvão mineral - linhito	kJ.kg ⁻¹	16.987		2

Fontes: 1 – Hilsdorf, 2004; 2 – Russomano, 1987

O dióxido de carbono, ou gás carbônico, é um gás incombustível, não é tóxico em pequenas concentrações e ocupa boa parte do volume do biogás durante o seu armazenamento, devendo, portanto, ser retirado. O gás sulfídrico

ou ácido sulfídrico é corrosivo, atacando o cobre, o latão e o aço. Em teores maiores do que 1% torna-se tóxico e letal, atacando as vias respiratórias. O vapor de água condensado pode ser corrosivo para as canalizações, devido ao seu baixo pH. A amônia, embora em concentrações muito baixas, pode ser corrosiva para o cobre e durante a sua combustão, são liberados óxidos de nitrogênio, que são tóxicos (Cassini, 2003; Metcalf & Eddy, 2003).

2.8 O aproveitamento do biogás como fonte de energia

Atualmente, há dois caminhos de utilização do biogás: como fonte de energia direta, pela queima do gás na obtenção de calor e como fonte de conversão da energia térmica em energia elétrica. Em vários países, o biogás produzido em aterros sanitários é aplicado como fonte energética em processos sanitários e, até mesmo, vendido para várias indústrias. As usinas de açúcar e álcool estão conseguindo produzir biogás a partir do vinhoto e utilizá-lo como combustível na própria indústria. (Cassini, 2003).

A reação de combustão do metano é uma reação exotérmica. No estado padrão, o calor da reação é negativo ($-\Delta H$), liberando energia de $191,755 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($802,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou $222,84 \text{ watt-hora.mol}^{-1}$), a 25°C e 1 atm, conforme a reação: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

O biogás (Metcalf & Eddy, 2003; American Society of Agricultural Engineers, 1999; Castilho Júnior, 2003; Batista, 1981) pode ser usado como fonte de energia direta, por meio da sua energia térmica, como combustível individual ou como complemento para outro combustível (como o gás natural e o GLP). Também pode ser utilizado para produzir energia mecânica e elétrica. O biogás pode ser utilizado, como combustível, em secadores, caldeiras, chocadeiras, aquecedores, motores para a geração de energia elétrica, turbinas a gás, fogões, geladeiras, na iluminação dos ambientes e em muitos outros processos.

A queima do biogás é importante por proporcionar a obtenção de energia e evitar o lançamento do metano na atmosfera, uma vez que este é um dos gases responsáveis pelo aquecimento global (Metcalf & Eddy, 2003; Braga et al, 2002).

Devido à sua baixa densidade e ao contrário do GLP, o biogás suscita menos risco de explosão à medida que sua acumulação se torna mais difícil. Porém, ele ocupa um volume significativo e a sua liquefação é difícil, necessitando de temperaturas abaixo de -164°C e de pressões acima de 4.604 kPa. No entanto, a sua purificação e compressão reduz os volumes necessários para a estocagem, concentra a sua energia e aumenta a pressão no sistema.

Sob baixas pressões (menor que 41 kPa) o biogás pode ser estocado em reservatórios de borracha, vinil e PEAD (polietileno de alta densidade) e até mesmo em reservatórios de aço com selo de água. Para pressões médias, aproximadamente até 700 kPa, utiliza-se reservatórios de aço, do mesmo tipo usado para o gás GLP e para altas pressões, de até 20.000 kPa, utiliza-se ligas metálicas comerciais. Na Bélgica, biogás purificado e comprimido é estocado em tanques de aço de volume de $0,2\text{ m}^3$ a 400 kPa de pressão. Biogás para utilização em cozinhas tem sido estocados em tanques de aço de $0,1\text{ m}^3$ sob pressão de 700 kPa. Pesquisas realizadas na Holanda, Reino Unido, Austrália, USA, Nova Zelândia, demonstram que após tratamento e compressão, o biogás pode ser utilizado como substituto ou complementar para o gás natural, petróleo, diesel e GLP (Izolan et al., 2005; AGA, 1993, Stafford et al., 1980).

2.9 A produção de café no Brasil e no mundo

O Brasil é o maior produtor de café do mundo e o estado de Minas Gerais, o maior produtor do país. O Brasil é responsável por cerca de 35% da produção mundial de café e Minas Gerais por 47% da produção brasileira. A produção de café no Brasil ocupa 2.556.000 de hectares e em Minas Gerais,

1.156.000 de hectares. Minas Gerais possui cerca de 2,876 bilhões de cafeeiros, 80.000 propriedades agrícolas, em 510 municípios (Guimarães et al., 2001; Agriannual, 2006).

Na Tabela 11, estão os valores das produções mundial, nacional e estadual de café, entre os anos de 2003, 2004, 2005 e as previsões para 2006. Os valores correspondem a mil sacas de 60 kg.ano⁻¹.

TABELA 11 Produções mundiais, nacionais e estaduais de café

	Safra 2003/2004	Safra 2004/2005	Safra 2005/2006	Safra 2006/2007
Mundial	106.377	116.666	109.919	118.278
Brasil	30.743	39.272	33.328	43.228
Minas Gerais	13.240	18.780	15.660	21.520

Fonte: Agriannual, 2006.

2.10 O processamento pós-colheita do café e os seus resíduos

A composição do fruto do café, da parte externa para a parte interior do fruto, é a seguinte: casca (exocarpo ou epicarpo), mucilagem (mesocarpo), pergaminho (endocarpo), película prateada (espermoderma) e a semente ou grão de café (endosperma+embrião). O café cereja, com base na matéria seca, pode ser dividido nas porções: 29% de polpa (casca mais parte da mucilagem), 12% de pergaminho, 5% de mucilagem e 54% de grão (Bressani et al., 1972; Vasco, 1999).

O café é processado de duas formas: o processamento por via seca e o por via úmida. O processamento por via seca dá origem ao café natural (também chamado de café coco ou de terreiro). Após o recebimento do café colhido, este passa por um processo de limpeza, separando impurezas, como folhas, paus, pedras e terra e também selecionando o café nos seus diversos estágios de maturação (verde, cereja, coco e passa). Esta limpeza, geralmente, é feita com a

realização da lavagem do café, utilizando lavadores de alvenaria ou mecânicos. Posteriormente, o café passa pela etapa de secagem em terreiros.

O processamento por via úmida consiste na utilização de água no processo de lavagem, separação e de retirada da casca (exocarpo) e da mucilagem (mesocarpo), dando origem aos cafés descascados, despulpados e desmucilados. Posteriormente, o café passa pelo processo de secagem em terreiros (pré-secagem) e em secadores mecânicos. O café descascado é obtido pela remoção mecânica da casca do fruto e parte da mucilagem. O café despulpado é obtido pela remoção da mucilagem remanescente no grão de café descascado pelo processo de fermentação em água. O café desmucilado é quando o café descascado passa por uma etapa posterior de retirada da mucilagem remanescente através de desmucilador mecânico (Sousa, 2004; Clarke & Macrae, 1987; Vasco, 1999). De acordo com Chapagain & Hoekstra (2003), 95% do café brasileiro é processado por via seca e 5% por via úmida.

O processamento pós-colheita do café, por via úmida e por via seca, gera resíduos sólidos e líquidos, em quantidade significativa em termos de carga orgânica e de valor energético considerável. Os resíduos da agroindústria do café tornaram-se assunto de grande interesse, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, por ser o agronegócio do café um dos mais expressivos no Brasil.

Os resíduos do processamento por via seca são os sólidos, compostos pela casca do café e pela película prateada que são separados do grão nas etapas de beneficiamento e águas residuárias provenientes da lavagem e separação das impurezas do café (Prado & Sousa, 2005; Barcelos et al., 2001).

No processamento por via úmida do café, são gerados os resíduos líquidos, conhecidos como águas residuárias provenientes do processamento via úmida do café (ARC); os resíduos sólidos, conhecidos como polpa do café (composta pela casca e por parte da mucilagem retirada do grão que está aderida

à casca) e os resíduos sólidos originados na secagem e no beneficiamento do café, como o pergaminho e a película prateada (Clarke & Macrae, 1987; Sivetz & Desrosier 1979; Matiello, 1991).

De acordo com Vasco (1999), somente 6% da massa do fruto fresco do café é aproveitada na preparação final da bebida; os 94% restantes constituem a água e os subprodutos do processo. Segundo Uribe (1977), mencionado por Vasco (1999), para cada 4,5 kg de café cereja (cc), processado por via úmida, obtêm-se 1 kg de café pergaminho seco (cps) e 3,5 kg de resíduos totais.

2.11 Características dos resíduos sólidos do café e o seu potencial poluidor

Na casca do café predominam os carboidratos insolúveis, destacando-se a celulose e a hemicelulose. A mucilagem é composta por 85% de água e 15% de sólidos, que em sua maior parte são compostos por carboidratos (substâncias pécnicas e açúcares). Esta composição torna a mucilagem um meio adequado ao desenvolvimento de microrganismos e às fermentações provocadas por estes (Sivetz & Desrosier, 1979).

Segundo Teixeira (1995), pode-se considerar a equivalência entre os componentes da casca e da polpa, independentemente de variedade, uma vez que os resultados de várias análises químicas têm se mostrado semelhantes. A análise da polpa desidratada realizada por Bressani et al. (1972) demonstrou valores de 87,4% de matéria seca (MS), 2,5% de extrato etéreo (EE), 21,0% de fibra bruta (FB), 11,2% de proteína bruta (PB), 0,554% de cálcio, 0,116% de fósforo, 1,76% de potássio e 1,5% de cafeína. A grande maioria das pesquisas realizadas demonstra que a composição da polpa e da casca é semelhante (Ribeiro Filho et al., 2000).

Os resíduos sólidos do processamento do café, como cascas, polpa e a mucilagem, bem como as águas residuárias, contêm substâncias que têm se mostrado naturalmente tóxicas, como cafeína, compostos fenólicos (taninos,

ligninas, ácido caféico, etc) e que tem se tornado um problema na poluição ambiental. A cafeína é um poderoso estimulante natural e os compostos fenólicos são considerados fatores antinutricionais, além de inibirem a germinação de certas plantas (Pandey et al., 2000; Soccol, 2000).

De acordo com Zambrano-Franco & Hinestroza (1998), a polpa e a mucilagem possuem uma demanda química de oxigênio (DQO) de 115,1 g O₂.kg cc⁻¹. Levando-se em conta o potencial poluidor de um habitante de uma cidade, em termos de DQO excretada, que é de 100 g.dia⁻¹ (Von Sperling, 1996a), pode-se ter o equivalente populacional (EP) de contaminação de um quilograma de polpa e de mucilagem no valor de 1,15 hab.dia⁻¹. Matuk et al. (1997) encontraram valores de DQO de 120.000 e 100.000 mg.L⁻¹ para a mucilagem e o suco da polpa de café, respectivamente. Lardé et al. (1997) encontraram uma DQO de 67.700 mg.L⁻¹ para o suco da polpa de café. Os lixiviados da casca e da polpa do café podem contaminar os solos e o lençol freático quando da sua disposição indiscriminada no meio ambiente.

Na Tabela 12 encontram-se alguns resultados de análises da composição da casca e da polpa do café.

TABELA 12 Composição química da polpa e casca do café (%)

Componentes	Polpa	Polpa	Casca
Carboidratos	50	44	57,8
Proteínas	10	12	9,2
Fibras	18	21	----
Lipídios	2,5	----	2
Cafeína	1,3	1,25	1,3
Taninos	1,8 – 8,56	----	4,5
Polifenóis	----	1	----
Pectinas	----	-----	12,4

Fontes: Pandey et al., 2000; Soccol, 2000.

2.12 O consumo de água no processamento por via úmida do café

O processamento por via úmida do café, nas suas etapas de lavagem, descascamento, desmucilamento e ou despulpamento demanda quantidades consideráveis de água no processo (Campos et al., 2002). Na Tabela 13 encontram-se valores médios do consumo de água em vários tipos de processamento por via úmida do café em diferentes países.

TABELA 13 Consumo de água no processamento do café

Tipo de processo	Consumo de água (L.kg ⁻¹)	País	Fonte
Descascado	1,08	Colômbia	1
Descascado	4,4	El Salvador	2
Despulpado	6,1	El Salvador	2
Lavado/despulpado	4,0	Brasil	3
Descascado/despulpado	8,3	Colômbia	4
Descascado/despulpado	3,4	México	5
Descascado/despulpado	1,8	Colômbia	1
Descascado/despulpado	4,0	Costa Rica	6
Descascado/despulpado	10,4	El Salvador	2

Fonte: 1- Zambrano-Franco & Hinestroza, 1998; 2- Lardé et al, 1997; 3- Matos et al., 1999; 4- Vasco, 1999; 5- Bello-Mendoza & Castillo-Rivera, 1998; 6- Waugh, 1997.

A água é realmente um fator de grande importância em toda a cadeia produtiva e consumidora do café. Desde a etapa de plantio e desenvolvimento da planta, colheita e processamento dos frutos e até a etapa final de preparação da bebida, são necessários grandes volumes de água. Para cada uma xícara de café que bebemos (preparada com 7 g de café e 125 ml de água) foram consumidos aproximadamente 140 litros de água (Chapagain & Hoekstra, 2003).

2.13 A composição química e o potencial poluidor das ARC

Os principais componentes das ARC são: água, proteínas, carboidratos (como a frutose, glicose e galactose), ácidos orgânicos (como o ácido pécico),

alcalóides (cafeína), celulose, compostos fenólicos (taninos, ligninas, ácido protocatecólico, ácido ferúlico, ácido caféico, ácido clorogênico, etc.), sais minerais (Na, K, P, Ca, óxidos, Fe, etc.), vitaminas, enzimas e gases (Pandey et al., 2000; Soccol, 2000; Vasco, 1999; Zambrano-Franco & Hinestroza, 1998).

Há de se considerar também a presença de substâncias que não fazem parte da composição química do fruto do cafeeiro, mas que podem estar presentes nas ARC, tais como: produtos tóxicos oriundos da cultura do café, como pesticidas, fertilizantes e substâncias outras oriundas do processamento, como produtos de lubrificação de máquinas, terra, pedregulho, madeira, plástico, etc.

Os poluentes das ARC causam a degradação dos solos, dos cursos de água e a contaminação do ar atmosférico, pela emissão de gases como o metano, dióxido de carbono, gás sulfídrico e amônia, como resultado das atividades bacterianas (Campos et al., 2002; Matos & Lo Mônaco, 2003).

Matos & Gomes Filho (2000) encontraram valores elevados de DBO₅ para as ARC provenientes da lavagem e despolpa de café coco, evidenciando serem estas ARC de elevada carga orgânica e de tratamento complexo. O baixo coeficiente de degradação encontrado (semelhante ao de esgotos domésticos) indica ser esta água de vagarosa degradação, pela presença de substâncias de baixa degradabilidade e, até mesmo, tóxicas aos microrganismos decompositores, como os compostos fenólicos e cafeína.

Zambrano-Franco & Hinestroza (1998) encontraram valores de DQO das ARC, em torno de 33.007 mg.L⁻¹, nos processos de descascamento e despolpamento do café. Clarke & Macrae (1987) citam valores de 13.900–28.000 mg.L⁻¹ de DQO para ARC de desmucilamento e valores de 3.000–10.000 mg.L⁻¹ de DQO para ARC somente da fermentação dos grãos (despolpamento).

Com relação à legislação federal ambiental, a Resolução n° 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, estabelece que os efluentes

de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em cursos de água se obedecerem às seguintes normas: pH deve estar entre 5 e 9, a temperatura deve ser inferior a 40°C e ausência de materiais flutuantes. Dentre alguns compostos isolados, temos os seguintes limites máximos: amônia: 5,0 mg.L⁻¹, cobre: 1,0 mg.L⁻¹, fenol: 0,5 mg.L⁻¹, ferro solúvel: 15 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2005). Na legislação estadual, a Deliberação Normativa nº 10, do Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais - COPAM/MG, estabelece os limites para a disposição de efluentes: para a demanda química de oxigênio (DQO), limite máximo de 90 mg.L⁻¹ e para a demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅, a 20°C), o limite máximo de 60 mg.L⁻¹ ou o mínimo de eficiência de remoção da mesma em 80% (COPAM/MG, 1986).

Na Tabela 14 encontram-se resultados de análises químicas e físico-químicas, como a DQO, DBO₅, sólidos totais (ST) e condutividade elétrica (CE) e na Tabela 15, resultados de análises de nutrientes, como o Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K) e de pH, ambas realizadas em ARC de *Coffea arabica* L., em diversos tipos de processamentos.

Com relação às diversas espécies de café existentes, há de se considerar a variação da quantidade de matéria orgânica presente nas ARC. Comparando-se o *Coffea arabica* L. com o *Coffea canephora* Pierre, observa-se uma maior concentração de matéria orgânica nas ARC do café arábica, devido a sua maior porcentagem de mucilagem no fruto (Matos & Lo Monaco, 2003). É preciso considerar também as diversas etapas do processamento, em que tem-se uma maior carga orgânica no efluente, quando todas as três etapas (lavagem, descascamento e desmucilamento) são completadas e ainda maior elevação da carga orgânica quando há recirculação da água por diversas vezes no processo. Matos & Lo Monaco (2003) encontraram valores diferentes para o café arábica e para o café robusta (conilon). Para o arábica, os valores de DQO variaram de

TABELA 14 Resultados de análises química e físico-químicas das ARC

Origem ARC	Notas	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	CE (dS.m ⁻¹)	Fonte
Café descascado/ despolpado	4 L água. kg de café coco ¹	5.859	7.999	10.600	4,863	1
Café lavado/ desmucilado	4 L água. kg de café ¹ cc	6.000				2
Café lavado/ despolpado	Café coco	1.578				3
Café lavado/ despolpado	-	1.974	3.020	-	-	4
Café lavado/ despolpado	Café cereja + coco	3.256	3.850	3.611	1,107	5
Café descascado	1,08 L água. kg. cc ⁻¹		32.459	28.669		6
Café descascado/ despolpado	1,8 L água. kg. cc ⁻¹		33.007	28.636		6
Café descascado/ despolpado	3,4 L água. kg. cc ⁻¹	1.443	2.480			7
Café descascado/ despolpado	4 L água. kg. cps ¹¹		28.000			8
Café descascado/ despolpado	4 L água. kg. cc ⁻¹	3.060	7.200	1		9
Café despolpado	6,1 L água. kg cc ⁻¹		17.000	10.900		10
Café descascado	4,4 L água. kg.cc ⁻¹		21.900	13.400		10
Café descascado/ desmucilado	Café cereja		6.131 a 7.143			11

Fontes: 1- Matos et al., 1999; 2- Campos et al., 2002; 3- Matos & Gomes Filho, 2000; 4- Matos et al., 2001; 5- Gonçalves et al, 2000; 6 - Zambrano-Franco & Hinestroza, 1998; 7 - Bello- Mendoza, 1998; 8 – Matuk et al., 1997; 9- Waugh, 1997; 10- Lardé at al., 1997; 11- Gonçalves, 2006.

TABELA 15 Resultados de análises de nutrientes e pH das ARC

Origem ARC	Notas	N (mg.L ⁻¹)	P (mg.L ⁻¹)	K (mg.L ⁻¹)	pH	Fonte
Café descascado/ despolpado	4 L água. kg de café coco ⁻¹	462,6	15	1.206	6,4	1
Café lavado/ desmucilado	4 L água. kg de café ⁻¹					2
Café lavado/ despolpado	Café coco					3
Café lavado/ despolpado	-	-	-	320	-	4
Café lavado/ despolpado	Café cereja + coco	-	14,5	328,3	5,1	5
Café descascado	1,08 L água. kg. cc ⁻¹					6
Café descascado/ despolpado	1,8 L água. kg. cc ⁻¹					6
Café descascado/ despolpado	3,4 L água. kg. cc ⁻¹				5,4	7
Café descascado/ despolpado	4 L água. kg. cps ¹¹				3,09	8
Café descascado/ despolpado	4 L água. kg. cc ⁻¹				3,6	9
Café despolpado	6,1 L água. kg. cc ⁻¹				4,4	10
Café descascado	4,4 L água. kg. cc ⁻¹				4,5	10
Café descascado/ desmucilado	Café cereja	570	2,1 a 4,94	137 a 361	4,20 a 5,48	11

Fontes: 1- Matos et al., 1999; 2- Campos et al., 2002; 3- Matos & Gomes Filho, 2000; 4- Matos et al., 2001; 5- Gonçalves et al, 2000; 6 - Zambrano-Franco & Hinestroza, 1998; 7 - Bello- Mendoza, 1998; 8 – Matuk et al., 1997; 9- Waugh, 1997; 10- Lardé et al., 1997; 11- Gonçalves, 2006.

3.430 a 8.000 mg.L⁻¹. Para o café conilon, os valores ficaram em torno de 5.148 mg.L⁻¹. Nas Tabelas 16 e 17 têm-se os valores de análises físico-químicas de pH, ST, sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) e nas Tabelas 18 e

19 têm-se os valores de análises químicas de DQO, DBO₅, N, P e Sódio (Na) realizadas nas ARC para os cafês arábica e robusta.

TABELA 16 Análises físico-químicas de ARC do café arábica

Processo	pH	ST (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)
Lavagem		18.134	3.546	14.588
Desmucilagem	3,5 a 5,2	2.100 a 3.700	370 a 530	1.800 a 3.200
Desmucilagem com uma recirculação		14.000 a 18.200		

Fonte: 1- Matos & Lo Mônaco, 2003

TABELA 17 Análises físico-químicas de ARC do café robusta

Processo	pH	ST (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)
Lavagem	4,9	1.069	390	679
Desmucilagem	4,75	4.889	126	4.763
Desmucilagem com uma recirculação	4,1	5.504	706	4.798
Desmucilagem com duas recirculações	4,1	6.403	848	5.555

Fonte: Matos & Lo Mônaco, 2003.

TABELA 18 Análises químicas de ARC do café arábica

Processo	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	N (mg.L ⁻¹)	P (mg.L ⁻¹)	Na (mg.L ⁻¹)
Lavagem					
Desmucilagem	1.840 a 5.000	3.430 a 8.000	120 a 250	4,5 a 10	2 a 5,5
Desmucilagem com uma recirculação	10.500 a 14.340	18.600 a 29.500	400	16	16,5

Fonte: Matos & Lo Mônaco, 2003.

TABELA 19 Análises químicas do ARC do café robusta

Processo	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	N (mg.L ⁻¹)	P (mg.L ⁻¹)	Na (mg.L ⁻¹)
Lavagem	411	1.520	76,8	5	25,5
Desmucilagem	2.525	5.148	105,5	8,8	45
Desmucilagem com uma recirculação	3.184	10.667	124,6	10,8	58,3
Desmucilagem com duas recirculações	3.374	11.000	160	13,9	77,1

Fonte: Matos & Lo Mónico, 2003.

Gonçalves (2006), analisando ARC do descascamento e desmucilagem de café cereja, com um consumo de água estimado de 2,5 L.kg⁻¹ de café cereja, sem recirculação de água, encontrou valores para as análises de cobre 0,80–1,24 mg.L⁻¹; ferro 0,57–0,74 mg.L⁻¹; zinco 0,32–0,66 mg.L⁻¹ e manganês 0,72–1,33 mg.L⁻¹.

Do total do café plantado no mundo, 75% corresponde à espécie *Coffea arabica* L. e 25% à espécie *Coffea canephora* Pierre (Chapagain & Hoekstra, 2003).

Na Tabela 20, têm-se valores de DBO₅ de diversos tipos de despejos industriais para uma comparação do poder poluente com as ARC, em termos de DBO₅.

Há que se considerar também a presença de substâncias tóxicas e inibidoras ao crescimento e desenvolvimento da flora, fauna, microflora e microfauna de sistemas aquáticos e dos solos (como peixes, bactérias, algas, etc.), como a cafeína e os compostos fenólicos (Matuk et al., 1997, Pandey et al., 2000; Campos et al., 2002). Campos et al., (2002) encontraram valores de 1.200 mg.100ml⁻¹ para os compostos fenólicos em ARC do café cereja e Gonçalves (2006) encontrou valores de cafeína entre 17 a 40 mg.L⁻¹ e de compostos fenólicos entre 82–90 mg.L⁻¹.

TABELA 20 Valores de DBO₅ de despejos diversos

Gênero/tipo de indústria	DBO₅ (mg.L⁻¹)
Alimentícia/laticínio com queijaria	500–4.000
Alimentícia/matadouros	15.000–20.000
Alimentícia/conservas (frutas e legumes)	600–7.500
Bebidas/cervejaria	3.500
Bebidas/refrigerante	500–4.000
Couro e curtume/Curtume	1.000–4.000

Fonte: 1- Von Sperling, 1996a.

2.14 O tratamento das ARC

A remoção dos poluentes, no tratamento de águas residuárias, pode ser dividida em vários níveis de tratamento, de acordo como a finalidade e o resultado obtido. A classificação do tratamento pode ser nos níveis preliminar, primário e secundário. No nível preliminar, removem-se os sólidos grosseiros em suspensão, como cascas, paus, folhas, etc. Geralmente, utilizam-se processos físicos, como, por exemplo, o gradeamento. No nível primário, eliminam-se os sólidos em suspensão sedimentáveis, sólidos flutuantes e a DBO₅ em suspensão, empregando-se processos físicos, como a sedimentação. No nível secundário, elimina-se a matéria orgânica, DBO₅ em suspensão e a DBO₅ solúvel e alguns nutrientes, como o fósforo e o nitrogênio, por meio de processos físicos (sedimentação, adsorção, etc.) e biológicos (hidrólise e estabilização), utilizando-se lagoas de estabilização, filtros biológicos, reatores anaeróbios e disposição no solo (Von Sperling, 1996a; Metcalf & Eddy, 2003).

Existem diversos tipos de tratamento da ARC e a opção por um ou outro depende do objetivo que se pretende atingir ao final do processo.

Como tratamentos primários, citam-se o tratamento em tanques de sedimentação e a filtração. Gonçalves et al. (2000), realizando tratamento primário das ARC em tanques de sedimentação, utilizando 2 reservatórios, ambos com profundidade útil de 2 metros, com dimensões de 57 x 25 m e de 48

x 23 m, com tempo de detenção hidráulica de 9 a 11 dias, respectivamente, verificaram a ocorrência significativa na redução dos sólidos sedimentáveis (SP) em 99,6%, dos sólidos totais (ST) em 46,6% e dos sólidos totais voláteis (STV) em 59,4%. Observaram ainda a ocorrência de decréscimo de ortofosfato (PO_4^{-3}) e nitrato (NO_3^{-1}), diminuição do pH, condutividade elétrica (CE) elevada e que não houve remoção do potássio (K), DQO e DBO_5 . Um sistema de pré-tratamento foi também utilizado, localizado a montante dos reservatórios, composto por uma peneira de 6 mm de diâmetro.

No tratamento das ARC por filtração, filtros de serragem de madeira (FSM), utilizando *Pinus* e de bagaço de cana-de-açúcar (FBC), na faixa granulométrica de 2,83 a 4,00 mm, com escoamento permanente em meio saturado, foram testados por Lo Mônaco et al. (2001), como tratamento primário das ARC. No FSM obtiveram remoção de 70% dos ST, 100% dos SP, 70% do nitrogênio (N-total), 55% do fósforo (P) e 50% da DBO_5 . No FBC, obtiveram baixa remoção dos ST e da DBO_5 , 100% dos SP, 70% do N-total, 55% do P. Não houve remoção significativa da DQO e nem remoção do K e Na, em nenhum dos filtros. Ao contrário, ocorreu lixiviação destes compostos, apresentando o efluente, concentrações ainda maiores de Na e K. A remoção dos ST foi mais eficiente do que da DBO_5 e DQO, demonstrando que parte da carga orgânica estava finamente particulada, não sendo possível a sua retenção com a granulometria testada. O FSM foi mais eficiente na remoção da DQO e DBO_5 do que o FBC.

Como tratamento secundário, pode-se citar o tratamento em áreas alagadas, o escoamento superficial, o tratamento em lagoas anaeróbias em série e o tratamento em reatores e filtros anaeróbios. Segundo Clarke & Macrae (1987), Bello-Mendoza & Castillo-Rivera (1998), Vasco (1999) e Campos et al. (2002), as ARC podem ser tratadas anaerobiamente.

O tratamento utilizando áreas alagadas (wetlands) é um sistema natural de tratamento secundário, no qual ocorre a remoção da matéria orgânica e de nutrientes. A aplicação das ARC é realizada em “terras úmidas” ou “áreas alagadas”, onde ocorre a remoção de sedimentos, nutrientes e cargas orgânicas poluidoras, por meio da ação de plantas macrófitas. Por meio do escoamento superficial em área alagada com plantação de taboa (*Thypha sp*), Fia & Matos (2001) encontraram eficiências médias de remoção de 84,5% para DQO, 90% para DBO₅, 81% para nitrogênio amoniacal, 88% para o K e 83% para o PO₄⁻³. Matos et al. (2000) encontraram eficiências médias de remoção da DQO de 92,3%, DBO₅ de 91,0%, nitrogênio amoniacal de 86,4%, K de 85,7% e PO₄⁻³ de 87,0%. Ocorreu elevação nos valores de DQO, DBO₅, NO₃⁻ e K, e aumento da dureza total nas águas de poços localizados a jusante das áreas alagadas, indicando possíveis contaminações destas águas.

No tratamento em lagoas anaeróbias em série ocorrem a degradação e a estabilização dos poluentes por mecanismos anaeróbios. O sistema de tratamento é constituído das etapas de tratamento preliminar, com gradeamento simples e tratamento primário em lagoa anaeróbia de contenção, dispostas em série. Matos et al. (1999) utilizaram um sistema de duas lagoas, sendo a primeira de dimensões 50m x 20m x 3m e a segunda de 35m x 20m x 3m. As concentrações iniciais, em mg.L⁻¹ das ARC, eram de 7.999 para a DQO, 5.859 para a DBO₅, 10.600 para o ST, 1.206 para o K, 463 para o N-total e 15 para o P e uma CE de 4,863 dS.m⁻¹. Houve eficiente remoção da maioria dos parâmetros, 93% para DBO₅ e DQO e 90% para ST, ficando a CE ainda elevada (1,186 dS.m⁻¹), indicando um grau de restrição moderado para utilização destas águas na fertirrigação (salinidade classe 2).

Os valores elevados de CE estão relacionados com teores elevados de sais e de sólidos totais dissolvidos (STD). De acordo com Campos (2000) e Botelho (1999), dentre os parâmetros da qualidade da água para utilização em

irrigação, têm-se três graus de restrição para o uso da água, em função da CE, dos STD e da salinidade:

- 1- Classe de salinidade C1, com nenhum grau de restrição ao uso, com CE $< 0,7 \text{ dS.m}^{-1}$ e STD $< 450 \text{ mg.L}^{-1}$;
- 2- Classe de salinidade C2: grau de restrição de leve à moderado, com CE de $0,7$ à $3,0 \text{ dS.m}^{-1}$ e STD de 450 à 2.000 mg.L^{-1} ;
- 3- Classe de salinidade C3: de grau de restrição severo, com CE $> 3,0 \text{ dS.m}^{-1}$ e STD $> 2.000 \text{ mg.L}^{-1}$.

Águas com valores de CE elevada, da classe 2 ou 3, causam problemas de toxidez nas plantas e salinidade nos solos, alterando as propriedades naturais dos solos diminuindo a produtividade das culturas agrícolas.

No tratamento da ARC em filtros anaeróbios, conhecidos como filtros anaeróbios de fluxo ascendente, Porres & Calzada (1990), Wasser et al (1991) e Osório (1994), obtiveram eficiências de remoção da DQO de 55%, 80% e 88% , com cargas de 0,34, de 1,08 e de 0,43–3,74 $\text{kg.DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, respectivamente.

Pode-se verificar que a utilização de resíduos agroindustriais como material filtrante apresenta as vantagens do aproveitamento dos resíduos, diminuição dos custos com material e contribuição para a destinação correta destes resíduos, podendo os mesmos ser utilizados posteriormente em compostagem. Todavia, possuem baixa eficiência de redução da carga poluidora.

No tratamento em áreas alagadas, as plantas apresentaram bons resultados de remoção de nutrientes e da carga orgânica, mas há o risco de contaminação do solo, águas e plantas, tornando-se um problema de poluição ambiental. Nos tratamentos por escoamento superficial, estudos têm demonstrado que não há remoção eficiente do K e da DQO (Matos et al., 2001). No tratamento em lagoas anaeróbias, tem-se a necessidade de grandes áreas e de recobrimento da lagoa, caso contrário, se estará transferindo a poluição hídrica para a atmosfera.

A disposição das ARC tratadas no solo, como fertirrigação de culturas agrícolas, apesar de ser uma forma de tratamento secundário de baixo custo e de reutilização dos nutrientes, deve ser feita de forma bastante criteriosa, pois há o risco de contaminação e danos ao solo, ao lençol freático e às plantas. O tratamento por filtros anaeróbios é eficiente, porém, a disponibilidade de aproveitamento do biogás produzido é baixa, devido à dificuldade de coleta deste gás e, em decorrência das suas características construtivas, ocorre o aprisionamento do biogás no material de empacotamento deste tipo de filtro.

O sistema TAE-UASB-LAF, que tem sido muito utilizado no tratamento de águas residuárias agroindustriais, em escala laboratorial e piloto, demonstra ter resultados promissores no tratamento das ARC, visto que possui vantagens, tais como: baixo consumo de energia, baixo requisito de área, facilidade de operação e produção de biogás e ainda não oferece riscos de transferências de poluição para o solo ou para as águas.

2.15 O tratamento das ARC em reator UASB

De acordo com Campos et al. (2002), nas ARC tratadas em reatores anaeróbios UASB, ocorre uma boa degradação da matéria orgânica, produzindo uma água residuária com baixos níveis de poluentes. Waugh (1997) cita que, em trabalhos realizados no “Scientific Research Council”, na Jamaica, junto com o governo alemão, concluiu-se que o tratamento das ARC em reatores UASB é o método mais adequado, devido a sua eficiência, ao baixo custo e ao aproveitamento do biogás produzido no processo.

O tratamento em reatores UASB é do tipo secundário, no qual ocorre uma grande remoção do material orgânico e de nutrientes e a produção de biogás. Há a necessidade das etapas de gradeamento e de um tanque de acidificação e equalização (TAE), a montante do reator, onde ocorre também a decantação primária.

Foram tratadas ARC com valores médios de DQO = 2.656 mg.L⁻¹, DBO₅ = 851 mg.L⁻¹, ST = 1.350 mg.L⁻¹ e fenol = 1.200 mg.100ml⁻¹. As eficiências de remoção de poluentes, obtidas no reator UASB, considerando dois tempos de detenção hidráulica (TDH), foram: para TDH de 80 horas e carga orgânica volumétrica (COV) de 0,17 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹, a remoção da DQO e ST foi, respectivamente, de 81% e 56% e a remoção de fenol 82%. Já para TDH de 40 horas e com COV de 0,31 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹, obtiveram-se 80% e 61% para a remoção da DQO e ST, respectivamente, e 57% na remoção de fenol (Campos et al., 2002). Ysspert (1984) e Osório (1994), citados por Bello-Mendoza & Castillo-Rivera (1998), obtiveram remoção de 90% e 88% da DQO, com COV de 15 e de 0,15–2,12 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹, respectivamente.

Pode-se também utilizar sistemas de tratamento compostos de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um reator UASB e uma lagoa aerada facultativa (LAF). Neste sistema ocorre a degradação anaeróbia no TAE e no reator UASB e o polimento por aerobiose na LAF. Em trabalho feito por Silva & Campos (2005), tratando ARC em sistema de bancada, com DQO inicial de 3.250 mg.L⁻¹, em reator UASB, com TDH de 69 h e COV de 0,59 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹, obtiveram-se eficiências de remoção de 78% da DQO, 70%, da DBO₅ e 22% dos sólidos totais (ST) e, na LAF, obtiveram-se eficiências de remoção de 70% para o nitrogênio. Para o sistema total, TAE/UASB/LAF, foram obtidas eficiências de remoção de 96% da DQO, 51% dos ST e de 70% para o nitrogênio. Campos et al. (2002), tratando ARC em sistema de bancada, obtiveram uma eficiência de remoção, para o reator UASB, em torno de 80% para DQO, com TDH de 40 horas, com o efluente com concentração inicial de DQO de 2.435 mg.L⁻¹ e COV de 0,31 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Obtiveram também eficiência em torno de 81%, para um TDH de 80 horas e com uma concentração de DQO de 2.877 mg.L⁻¹ e COV de 0,17 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Sistemas parecidos com este, também em escala laboratorial, tem sido utilizados para o tratamento das

águas residuárias da suinocultura e de laticínios. Campos et al (2005a), tratando águas residuárias da suinocultura, tendo o afluente do reator UASB valores na faixa de 293 à 5.795 mg.L⁻¹ de DQO e de 256 à 4.467 mg.L⁻¹ de STV, com um TDH de 13 à 59 h, vazão de 0,20 à 0,90 L.h⁻¹, COV de 0,21 à 4,99 KgDQO.m⁻³.d⁻¹ e pH de 5,97 à 8,90, obtiveram eficiências de remoção na faixa de 56,7 à 97,5% para a DQO e de 15,5 à 98,7% para os STV. Saleh (2004), tratando águas residuárias de laticínio, tendo o afluente do reator UASB valor médio de 467,5 mg.L⁻¹ de DQO, com um TDH de 12 à 19 h e vazão de 0,60 à 1,00 L.h⁻¹, obteve eficiência de remoção da DQO na faixa de 31,98 à 70,48%. No tratamento das águas residuárias da suinocultura, Saleh (2004), com o afluente do reator UASB com uma DQO média de 1.910 mg.L⁻¹ de DQO, TDH de 16 à 55 h e vazão de 0,21 à 0,71 L.h⁻¹, obteve eficiência de remoção da DQO na faixa de 78,74 à 97,71%. No tratamento das águas residuárias do café cereja, Saleh (2004), obteve uma eficiência de remoção da DQO na faixa de 68,65 à 87,73%, tendo uma DQO média afluente ao reator UASB, no valor de 2.568 mg.L⁻¹, vazão e TDH na faixa de 0,15 à 0,95 L.h⁻¹ e 20 à 76 h, respectivamente.

Um outro sistema também utilizado foi o sistema de reator híbrido UASB/FA (filtro anaeróbio), que é uma combinação destes dois tipos de tratamento secundário. Bello-Mendoza & Castillo-Rivera (1998) testaram um sistema contendo um tanque de acidificação e equalização (TAE), um sistema híbrido de reator UASB/FA e, ainda, uma etapa final contendo um leito poroso de filtração. O reator híbrido apresentou eficiências que variaram de 22,4% a 77,2% de remoção da DQO, tratando ARC com DQO inicial de 2.480 mg.L⁻¹, utilizando uma COV de 1,89 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹ e com um TDH de 22 h. Na etapa final, um aspersor e um leito poroso proporcionavam o polimento das ARC, reduzindo, assim, sua carga orgânica e nutrientes. A desvantagem deste trabalho é que não houve recuperação significativa do biogás produzido, pois ele foi aprisionado no material de empacotamento do filtro anaeróbio.

2.16 Vantagens e características do reator UASB

Dentre as muitas vantagens do tratamento anaeróbio em reator UASB, em relação aos outros tipos de tratamento, podem-se destacar:

- produção de biogás;
- não necessita de um meio suporte;
- baixo consumo energético;
- menor produção de lodo do que nos sistemas aeróbios;
- baixos requisitos de área;
- rápido reinício após período de paralisação;
- baixo custo de implantação e operação (Campos, 1990; Von Sperling, 1996a).

Segundo Metcalf & Eddy (2003), Von Sperling (1996a) e Campos (1990), o reator UASB é um tipo de reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), possuindo mecanismos de retenção de sólidos, baixo tempo de detenção hidráulica (TDH) e sendo capaz de suportar altas cargas volumétricas, além de ser compacto e apresentar boa eficiência na remoção da carga poluidora dos efluentes. A matéria orgânica é estabilizada anaerobiamente pelas bactérias dispersas no reator, não necessitando de um meio suporte. A parte superior do reator é dividida nas zonas de sedimentação e coleta de gás. A zona de sedimentação permite a saída do efluente clarificado e o retorno dos sólidos (biomassa) ao sistema, aumentando a sua concentração no reator. Entre os gases formados, inclui-se o metano. O sistema dispensa decantação primária, no caso de esgoto sanitário, a produção de lodo é baixa e o mesmo já sai do reator estabilizado. Um esquema simplificado de um reator UASB é apresentado na Figura 2.

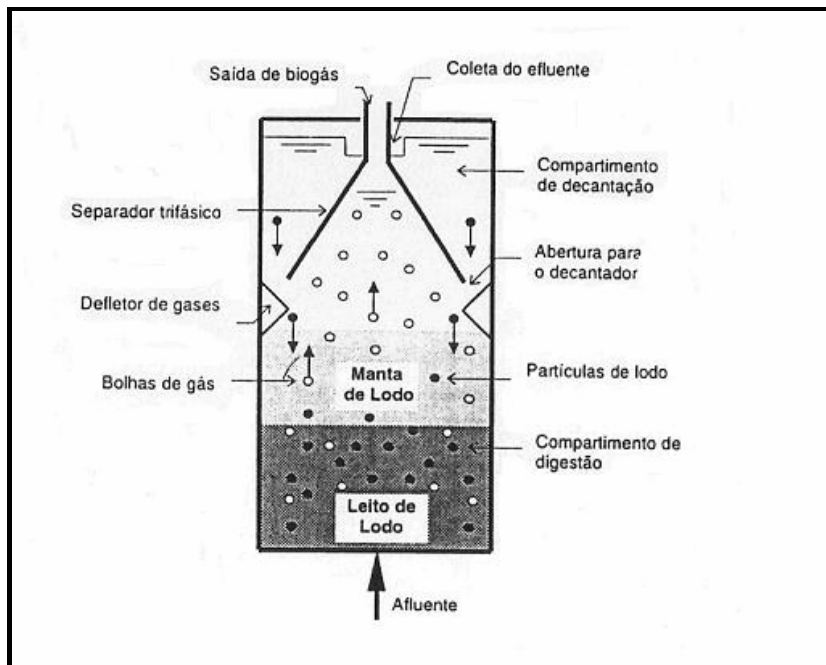


FIGURA 2 Esquema simplificado de reator UASB (Chernicharo, 1997)

Um dos princípios fundamentais de funcionamento do reator UASB é a sua habilidade em desenvolver uma biomassa de elevada atividade. Esta biomassa pode se apresentar na forma de flocos ou de grânulos (1 a 5 mm de diâmetro), em que há a presença dos diversos tipos de bactérias consorciadas, formando um complexo microbiológico eficiente na digestão da matéria orgânica e na produção de biogás. No reator UASB, forma-se um leito de lodo na parte inferior, muito denso e de elevada capacidade de sedimentação e, na altura mediana, forma-se uma manta de lodo, mais dispersa e leve.

Os STV representam uma estimativa da biomassa presente no reator e a sua quantidade pode ser avaliada através das análises do perfil de sólidos do reator, em termos de STV por litro. A atividade da biomassa é de grande importância e pode ser avaliada em termos de atividade metanogênica (AM),

que é a relação da taxa de produção de metano pela biomassa presente no reator (Chernicharo, 1997; Von Sperling, 1996a;).

Uma representação de um consórcio granular está ilustrada na Figura 3, na qual se vê a superfície fibrilar, a camada externa de microcistos empacotados de células metanogênicas, a camada interior de células metanogênicas e cavidades onde normalmente existem células não metanogênicas (rotíferos, por exemplo) (Campos, 1990).

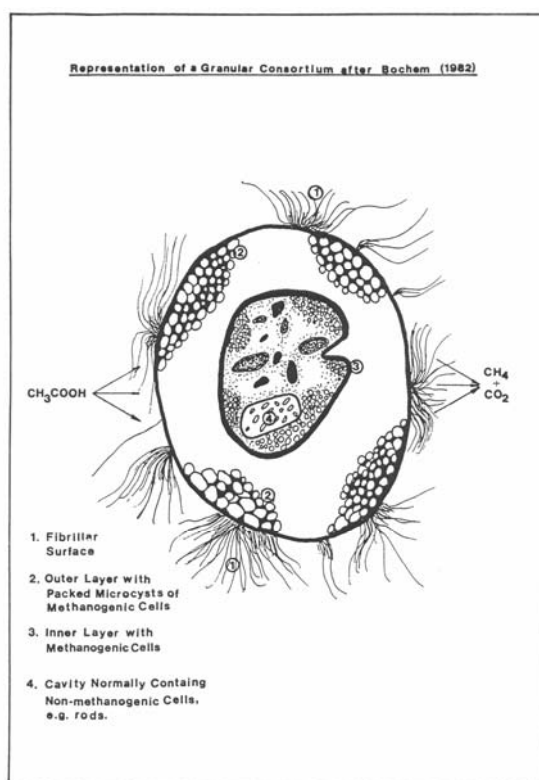


FIGURA 3 Composição bacteriana granular (Campos, 1990)

O segundo princípio fundamental é a presença de um dispositivo na parte superior do reator, conhecido como separador trifásico (TPS), onde ocorre a separação das fases sólida (lodo), líquida (efluente clarificado) e gasosa (biogás).

Um esquema representativo do processo de retenção de lodo e desprendimento do biogás no reator UASB pode ser visto na Figura 4.

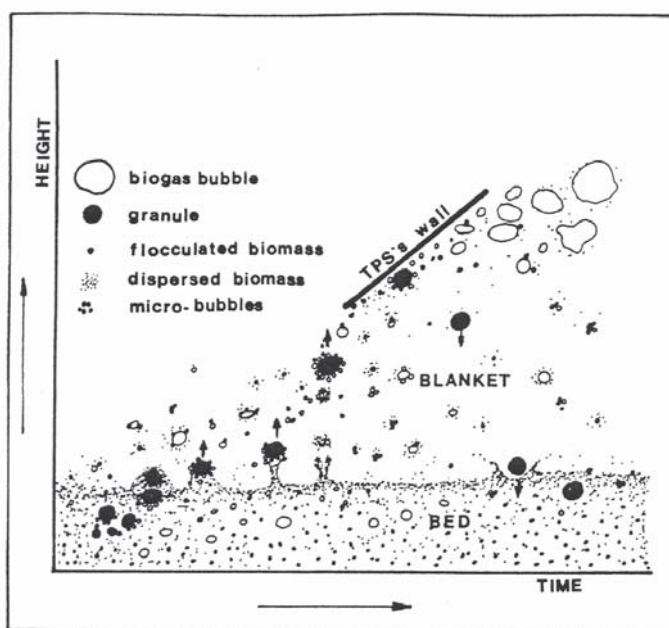


FIGURA 4 Processo de retenção de lodo no reator UASB (Campos, 1990)

2.17 A digestão anaeróbia

Segundo Metcalf & Eddy (2003), Chernicharo (1997), Speece (1996) e Campos (1990), o processo de degradação e estabilização dos materiais orgânicos pode ser realizado pela ação das bactérias anaeróbias. Os microrganismos anaeróbios são aqueles que utilizam o sulfato, o nitrato e o dióxido de carbono como aceptores de elétrons, na ausência de oxigênio. Na digestão anaeróbia, ocorre a degradação dos compostos orgânicos complexos em compostos mais simples, até chegar à etapa final de formação de gases, como metano, dióxido de carbono, vapor de água, gás sulfídrico, amônia e novas células bacterianas. Ainda há uma parcela da matéria orgânica que não é

transformada na digestão anaeróbia e uma parcela que é perdida junto com o efluente do reator.

A digestão anaeróbia é considerada, normalmente, como um processo de dois estágios: no primeiro, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias, denominadas formadoras de ácidos ou fermentativas, converte os compostos orgânicos complexos em compostos mais simples. No segundo estágio, ocorre a transformação dos compostos do estágio anterior em produtos finais, tais como o metano e o dióxido de carbono, por meio da ação das bactérias metanogênicas, que são estritamente anaeróbias. Do ponto de vista cinético e de maneira mais detalhada, pode-se subdividir o processo de digestão anaeróbia em quatro estágios:

1º - hidrólise: transformação dos compostos orgânicos complexos (polímeros de carboidratos, lipídeos e proteínas) por bactérias fermentativas hidrolíticas, por meio da ação de exoenzimas, em compostos mais simples (moléculas menores);

2º - acidogênese: os compostos hidrolisados da fase anterior são metabolizados pelas bactérias fermentativas acidogênicas, dando origem a compostos ainda mais simples, como ácidos graxos voláteis (AGV), álcool, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. Os AGV mais comuns formados são os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico e isovalérico;

3º - acetogênese: as bactérias acetogênicas oxidam produtos gerados na fase acidogênica, proporcionando substratos para a fase posterior da metanogênese. Os produtos formados nesta fase são o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato;

4º - metanogênese: ocorre a produção de metano pelas bactérias metanogênicas. As bactérias metanogênicas são divididas em dois grupos: metanogênicas acetoclásticas e metanogênicas hidrogenotróficas. As

acetoclásticas utilizam o acetato ou o metanol como substrato, são responsáveis por 60% a 70% de toda a produção de metano e pertencem a dois gêneros principais, *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (ou *Methanotrix*). Algumas espécies de *Methanosarcina* podem também utilizar o hidrogênio e as metilaminas como substrato. As hidrogenotróficas caracterizam-se por utilizar o hidrogênio e o dióxido de carbono como substrato. Os gêneros mais freqüentemente encontrados são *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter*. Tanto as acetoclásticas quanto as hidrogenotróficas são muito importantes no processo de digestão anaeróbia e na produção final de metano, pois são elas as consumidoras do hidrogênio do meio, favorecendo as reações anteriores de acidogênese e acetogênese.

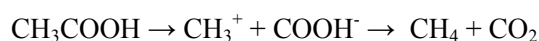
Assim, enquanto as bactérias do 1º e 2º estágios da digestão anaeróbia produzem ácidos, as bactérias produtoras de metano consomem estes ácidos, mantendo o meio neutro. Entretanto, as reações nestes primeiros estágios são mais rápidas que a produção de metano no 4º estágio, por isso, ao iniciar a produção de biogás no reator, é necessário que uma população adequada de bactérias metanogênicas já esteja presente.

Pode ocorrer ainda um quinto estágio, quando o efluente contiver compostos de enxofre; este estágio é denominado sulfetogênese, que é a produção de sulfitos pelas bactérias sulfanogênicas (sulforedutoras). Estas bactérias são muito versáteis, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos, desde AGV, hidrogênio, metanol até compostos fenólicos. São, portanto, competidoras na utilização dos mesmos substratos utilizados pelas bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas, podendo, dessa maneira, interferir na produção de metano (Metcalf & Eddy, 2003; Chernicharo, 1997).

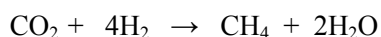
2.18 A produção do biogás no tratamento anaeróbio

Existem dois mecanismos básicos de formação do metano: um deles ocorre pela clivagem do ácido acético e o outro pela redução do gás carbônico.

Na ausência de hidrogênio, ocorre a clivagem do ácido acético ou metanol, formando metano e gás carbônico. Por meio da atuação das bactérias metanogênicas acetoclásticas, o grupo metil do ácido acético é reduzido a metano, enquanto o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico:



Na presença de hidrogênio, ocorre a redução do gás carbônico a metano, pela ação das bactérias metanogênicas hidrogenotróficas. O dióxido de carbono atua como um acceptor dos átomos de hidrogênio removidos dos compostos orgânicos pelas enzimas, como a seguir:



A composição do biogás varia durante a digestão anaeróbia no reator, em função das condições de ambiência e do mecanismo do processo. A composição pode variar no início do processo e no decorrer do mesmo, quando, por exemplo, ocorrer qualquer variação no processo de digestão. No processo de digestão de esgotos domésticos, as proporções típicas de metano e de dióxido de carbono são de 70% a 80% para o metano e de 30% a 20% para o gás carbônico (Metcalf & Eddy, 2003).

2.19 Estimativas da produção de metano

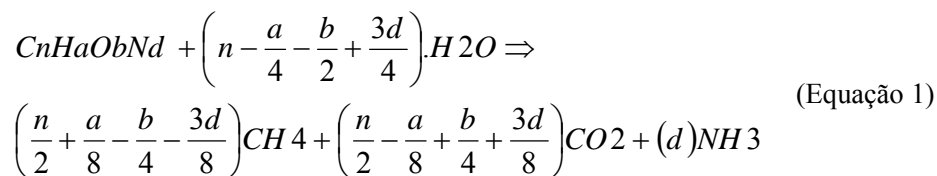
Para o cálculo da produção teórica de biogás de um efluente ou resíduo sólido podem-se utilizar várias metodologias:

- fórmula de O. Rourke - equação da metanogênese (Batista, 1981);

- fórmula de Foree, baseada na DQO (Batista, 1981);
- equação estequiométrica de Buswell, baseada na composição química do despejo (Metcalf & Eddy, 2003);
- a estimativa da DQO degradada (Metcalf & Eddy, 2003; Speece, 1996; Chernicharo, 1997; Campos, 1999; Cassini, 2003);
- a estimativa da DQO degradada, partindo-se da eficiência do processo (Cassini, 2003);
- a estimativa a partir da Demanda Última de Oxigênio - DBO_u degradada (Metcalf & Eddy, 1984);
- modelos matemáticos (Metcalf & Eddy, 2003; Chernicharo, 1997);
- cálculos estequiométricos de química analítica, partindo-se das análises da composição química do gás produzido (Russel, 1981; Reis, 2003).

2.19.1 Produção de metano a partir da composição química do efluente

A partir da composição química do despejo, é possível prever a produção de metano, utilizando-se a equação estequiométrica de Buswell:



em que:

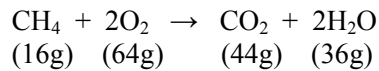
$C_nH_aO_bN_d$: representa a fórmula química do composto orgânico biodegradável.

A produção de metano considerada é a máxima estequiometricamente possível e não leva em conta a utilização de substrato para a produção de biomassa e nem outras rotas de conversão da matéria orgânica.

2.19.2 Produção de metano a partir da DQO degradada

Em termos quantitativos, pode-se ter a produção de metano calculada em função da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente (Chernicharo, 1997; Campos, 1990).

Pode-se estabelecer a seguinte relação para a degradação da DQO no reator e a produção de metano, a partir da relação de que um mol de metano requer dois moles de oxigênio para a sua completa oxidação a gás carbônico e água, conforme a reação:



Cada 16 gramas de metano produzido e perdido para a atmosfera correspondem à remoção de 64 gramas de DQO. Nas condições normais de temperatura e pressão (0°C e 1 atm), isso equivale a 350 ml de metano para cada grama de DQO removida (0,35 m³.kgDQO⁻¹). Este valor foi obtido pela degradação da glicose (Metcalf & Eddy, 2003; Speece, 1996; Chernicharo, 1997). Utiliza-se a expressão geral para o cálculo da determinação do metano produzido:

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{DQO_{\text{CH}_4}}{K(t)} \quad (\text{Equação 2})$$

em que:

$$V_{\text{CH}_4} = \text{volume de metano produzido (L)};$$

DQO_{CH_4} = carga de DQO removida do reator e convertida em metano (gDQO);

$K(t)$ = fator de correção para a temperatura operacional do reator (gDQO.L⁻¹).

A DQO removida e transformada em metano (DQO_{CH_4}) é calculada pela equação:

$$DQO_{CH_4} = DQO_{remov} - DQO_{biom} \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

DQO_{remov} = DQO removida no processo (gDQO);

DQO_{biom} = DQO utilizada para o crescimento da biomassa (gDQO).

O fator de correção $K(t)$ é calculado por:

$$K(t) = \frac{p \times K}{R \times (273,15 + t)} \quad (\text{Equação 4})$$

em que:

p = pressão atmosférica (atm);

K = DQO correspondente a um mol de metano (64 g de DQO.mol⁻¹);

R = constante dos gases (0,082206 atm L.mol⁻¹K⁻¹);

t = temperatura operacional do reator (°C).

2.19.3 Produção de metano a partir da DBO_u degradada

De acordo com Metcalf & Eddy (1984), há uma produção de 0,35 m³CH₄.kg⁻¹DBO_u na digestão de lodo de estação de tratamento de esgotos domésticos, nas CNTP. Na análise de DBO_u (DBO última de oxigênio), o período de incubação é 20 dias, a 20°C. A DBO₅ (DBO padrão, 5 dias, a 20°C)

de esgotos domésticos pode ser transformada em DBO_u , de acordo com a relação, citada por Von Sperling (1996a): $DBO_u = DBO_5 \times 1,46$.

2.19.4 Produção de metano a partir dos sólidos totais voláteis

Metcalf & Eddy (2003), Cassini (2003) e Oliveira (1993) citam que a produção de biogás pode ser estimada pela redução dos sólidos totais voláteis (STV) presentes no efluente. Segundo Metcalf & Eddy (2003), há uma produção de metano na faixa de 0,75 a 1,12 $m^3CH_4.kgSTV^{-1}$, para os efluentes domésticos.

2.19.5 Modelos matemáticos para prever a produção de metano

Segundo Chernicharo (1997), baseado na cinética da digestão anaeróbia, a taxa de utilização do substrato (da DQO), ou atividade específica da biomassa, é acompanhada da produção de biomassa (Y) e de metano (1 - Y), de acordo com a equação:

$$\frac{dCH_4}{dt} = (1 - Y) \left(\frac{dS}{dt} \right) \quad \text{(Equação 5)}$$

em que:

dCH_4/dt = variação da produção de metano, por unidade de tempo

($gDQO_{CH_4} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$);

Y = coeficiente de produção da biomassa ($gSSV \cdot gDQO_{removida}^{-1}$);

dS/dt = taxa de utilização do substrato ($mg \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$).

2.20 Fatores que afetam a produção de biogás

Metcalf & Eddy (2003), Chernicharo (1997), Speece (1996) e Campos (1990) citam que a composição global do biogás produzido varia de acordo com uma série de fatores, tais como a composição química do efluente a ser tratado, da relação carbono/nitrogênio do substrato, a temperatura, o pH, a alcalinidade

do meio e o tipo de reator, dentre outros fatores. A produção de gás pode flutuar em uma larga escala, dependendo também da quantidade de sólidos voláteis do efluente e da atividade biológica no reator. Podemos destacar os seguintes fatores:

Composição química do efluente: substâncias orgânicas facilmente biodegradáveis, tais como os carboidratos, proteínas e lipídeos, proporcionam uma maior produção de metano do que as substâncias de difícil degradabilidade (celulose, lignina e compostos artificiais).

Impermeabilidade ao ar: as bactérias produtoras de metano são anaeróbias. A presença de ar no reator impossibilita o desenvolvimento das bactérias anaeróbias, favorecendo o desenvolvimento das aeróbias, ocasionando a produção apenas de dióxido de carbono. Portanto, deve-se ter total ausência de ar no interior do reator.

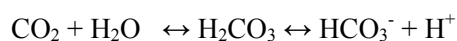
Temperatura: três faixas de temperatura podem ser associadas ao crescimento microbiano: a faixa psicrófila (entre 0°C e 20°C), a faixa mesófila (entre 20°C e 45°C) e a faixa termófila (entre 45°C e 70°C). As bactérias mesofílicas e termofílicas produtoras de metano atuam bem em dois níveis de temperatura considerados níveis ótimos, que são o de 30°C a 35°C e o de 50°C a 55°C. Devem-se evitar mudanças bruscas de temperaturas, pois as bactérias são sensíveis a variações superiores a 2°C por dia (Chernicharo, 1997; Von Sperling 1996b).

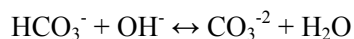
pH: as bactérias que produzem o metano têm um crescimento ótimo numa faixa de pH de 6,6 a 7,4, embora a estabilidade de produção de metano possa ser mantida com um pH entre 6,0 e 8,0. Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, para que não ocorra inibição das bactérias metanogênicas (alteração da atividade enzimática). Para as bactérias produtoras de ácidos, a faixa de pH ideal é de 5,0 a 6,0 (Chernicharo, 1997; Von Sperling 1996b).

Nutrientes: as necessidades nutricionais das populações microbianas são, normalmente, estabelecidas a partir da composição química das células microbianas. Os principais nutrientes, em ordem decrescente de importância, são: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B₁₂. As seguintes relações são utilizadas para o cálculo da necessidade de nutrientes: relação DQO:N:P= 350:5:1; relação C:N:P = 130:5:1, considerando um efluente com elevado coeficiente de produção celular ($Y \approx 0,15 \text{ gSSV.gDOQ}^{-1}$), característico da degradação de carboidratos (Chernicharo, 1997).

Acidez: a acidez do meio está diretamente relacionada com o pH e com a alcalinidade. A acidez deve-se, principalmente, à presença de gás carbônico livre (formando o ácido carbônico), de ácidos graxos voláteis e de ácido sulfídrico produzidos pela digestão anaeróbia (Chernicharo, 1997; Von Sperling, 1996a).

Alcalinidade e pH: a alcalinidade do meio está diretamente relacionada com o pH. É uma medida da quantidade de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos em uma solução. A alcalinidade é importante, pois, conforme as bactérias produzem ácidos e dióxido de carbono, implicando na diminuição do pH, o carbonato reage com estes ácidos, elevando o pH e a alcalinidade e diminuindo a acidez (efeito de tamponamento). Nos processos anaeróbios, os dois fatores que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos graxos voláteis (AGV). Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5, a capacidade de tamponamento do sistema é quase que completamente dependente do sistema gás carbônico/alcalinidade, o qual, em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico, tende a regular a concentração do íon hidrogênio. Da reação do dióxido de carbono com a água, podem-se formar os íons bicarbonato e carbonato, como nas reações a seguir:





Normalmente, não podem coexistir estas duas espécies em uma mesma solução. Devido à maior constante de hidrólise do bicarbonato em relação ao carbonato e sendo que nas condições normais de digestão anaeróbia, o pH encontra-se sempre abaixo de 8,3, ocorre o predomínio dos bicarbonatos sobre os carbonatos (Chernicharo, 1997; Russel, 1981).

A interação da alcalinidade com os AGV durante a digestão anaeróbia fundamenta-se na capacidade da alcalinidade do sistema de neutralizar os ácidos formados no processo e também em tamponar o pH na eventualidade de acumulação de AGV. A alcalinidade devido aos AGV pode ocorrer, por exemplo, segundo a reação a seguir, na qual há conversão do acetato de sódio em bicarbonato de sódio:



Ocorre também a conversão de proteínas e aminoácidos, com a formação de amônia e esta combina-se com o ácido carbônico para formar o bicarbonato de amônia.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003) e Speece (1996), para o tratamento de efluentes domésticos, valores de alcalinidade total entre 2.000 a 4.000 mg.L⁻¹ são os ideais para manter o reator tamponado.

Para se determinar separadamente as parcelas de alcalinidade devido ao bicarbonato e aos AGV, pode-se proceder à titulação da amostra em dois estágios, de acordo com a metodologia proposta por Ripley et al. (1983), realiza-se a titulação da amostra até o pH 5,75, fornecendo-se, assim, a alcalinidade parcial (AP) devida aos bicarbonatos e a titulação até o pH 4,3, fornecendo esta a alcalinidade intermediária (AI) devida aos AGV. A relação

AI/AP acima de 0,3 pode indicar a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia, mas é possível que a estabilidade ocorra para valores diferentes de 0,3.

A digestão de compostos orgânicos que não levam a um cátion como produto final não produz alcalinidade. Isso ocorre na degradação de carboidratos e álcoois, podendo ocasionar uma depressão da alcalinidade no reator (Chernicharo, 1997).

Outros fatores que interferem na produção de biogás são: o tipo de reator, em que as características da mistura do substrato são importantes; a atividade metanogênica; o tempo de residência celular; a facilidade ou não de separação das fases líquidas, sólidas e gasosas dos produtos formados no reator; a presença de substâncias inibidoras e ou limitantes do próprio processo (como o excesso de AGV e produtos alcalinos); a presença de substâncias tóxicas às bactérias no efluente, tais como compostos fenólicos, pesticidas, metais pesados, etc.; as variações nos parâmetros quantitativos operacionais do reator, tais como a vazão, a carga, o tempo de detenção hidráulica (TDH) e a velocidade do fluxo.

2.21 Caracterização e monitoramento do tratamento

A caracterização do efluente é função dos usos à qual a água foi submetida. Na caracterização de um efluente, tanto qualitativa como quantitativa, é necessária a análise em separado dos itens pertinentes a cada tipo de efluente. Normalmente, realizam-se as seguintes análises: pH, alcalinidade, acidez, temperatura, sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais dissolvidos (STD), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), nitrogênio (N), oxigênio dissolvido (OD), fósforo (P), relação C/N, compostos fenólicos, perfil de sólidos ao longo do reator e outras mais que se tornarem necessárias.

De acordo com Chernicharo (1997), Oliveira (1993) e Campos (1990), na partida e na operação de um reator UASB, são necessários o monitoramento e o controle do processo, com procedimentos tais como a caracterização do despejo a ser tratado (afluente), caracterização do lodo de inóculo, estimativa do volume de lodo de inóculo necessário à partida do reator, realização de análises químicas e físico-químicas de monitoramento do processo de tratamento (dos afluentes e efluentes do reator), controle e monitoramento dos parâmetros quantitativos de funcionamento (vazão, cargas, eficiências de remoção da matéria orgânica, etc.).

Em termos quantitativos, no monitoramento do reator, deve-se proceder às medidas de vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), cargas de DQO e DBO₅, concentração de DQO e DBO₅, cargas orgânicas biológicas, hidráulicas e volumétricas e outras mais que se tornarem pertinentes. A temperatura também deve ser monitorada ao longo do processo.

A partida do sistema de tratamento, “start-up”, é de grande importância para a boa eficiência do tratamento e pela maior rapidez na obtenção de um período de estabilização do processo de digestão anaeróbia, denominado de regime permanente ou “steady-state”. De acordo com Metcalf & Eddy (2003), Speece (1996) e Campos (1990), os seguintes aspectos devem ser levados em consideração:

- deve-se iniciar o processo de tratamento com cargas mais baixas e com aumento gradativo após cada período de estabilização, quando a eficiência de remoção dos poluentes atinja um patamar entre 60% a 70%. Concentrações de DQO iniciais em torno de 1.000 mg.L⁻¹ são indicadas;

- o lodo inicial presente no reator deve estar o mais climatizado possível e com uma concentração de sólidos totais (ST) de 40.000 a 100.000 mg.L⁻¹;

- a carga orgânica volumétrica (COV) deve ser baixa, dependendo, principalmente, das características do afluente. Para o tratamento de efluentes

domésticos, os valores baixos, menores que $2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, evitam a varredura dos sólidos no reator (wash-out) devido à alta carga hidráulica no reator;

- a carga orgânica biológica (COB) deve ser de 0,10 a 0,20 $\text{kgDQO.kSSV}^{-3}.\text{d}^{-1}$, na partida e em torno de $2,0 \text{ kgDQO.kgSSV}^{-3}.\text{d}^{-1}$, durante o regime permanente e dependendo do substrato;

- a carga hidráulica (CH) e a velocidade do fluxo (v) devem ser de, no máximo, $5 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e 2 m.h^{-1} , respectivamente, para evitar o arraste de lodo no reator;

- devem-se evitar choques hidráulicos e, conseqüentemente, variações bruscas de carga, pH, alcalinidade e temperatura;

No controle da produção de biogás, deve-se fazer a medição da vazão e análises da composição química (Metcalf & Eddy, 2003; Chernicharo, 1997; Campos, 1990).

2.22 O biogás no tratamento das ARC e de outros resíduos do café

Vinas et al. (1988), citados por Bello Mendoza & Castillo Rivera (1998), obtiveram rendimentos de 75% a 80% de remoção da DQO, utilizando um reator UASB de bancada para tratamento das ARC, com cargas aplicadas próximas a $15 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e com produção de biogás $0,34 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{DQO}$.

Porres & Calzada (1990), citados por Bello Mendoza & Castillo Rivera (1998), tratando ARC em um filtro anaeróbio, com carga de $2,2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, eficiência de 55%, obtiveram uma produção de biogás de $0,15 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{DQO}$.

Kivaisi & Rubindamayugi (1996) citam, em sua pesquisa, resultados de obtenção de metano, em escala laboratorial, em reatores anaeróbios descontínuos. No tratamento dos resíduos da casca e da polpa de café robusta, obtiveram o valor de $0,40 \text{ m}^3.\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}.\text{DQO}$ e, da polpa do café arábica, o valor

obtido foi de $0,46 \text{ m}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{DQO}$. No tratamento das águas residuárias do café arábica, o valor obtido foi de $0,30 \text{ m}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{DQO}$,

Dinsdale et al., (1997), tratando águas residuárias da indústria de café solúvel, utilizando reator UASB de bancada, com um monitoramento durante 100 dias, com uma DQO inicial de 12.700 mg.L^{-1} , obtiveram a produção média de biogás de $0,46 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{DQO}$ e de metano de $0,29 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{DQO}$. A porcentagem média de metano no biogás foi de 62,3%.

Lane (1983), em testes laboratoriais realizados com água residuária, oriundas da produção de café solúvel em digestor anaeróbio, com COV de $3 \text{ kgST.m}^{-3}\text{d}^{-1}$, com 99% de eficiência de remoção, obteve produção de biogás de $0,54 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{ST}$, com porcentagem de metano entre 56% a 63%.

Lardé (1982), utilizando biodigestores anaeróbios verticais, em escala laboratorial, tratando polpa de café diluída (com 6% de ST), obteve produções de biogás de $0,25 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{STV}$ e de metano de $0,18 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{STV}$. A porcentagem de metano no biogás variou de 51% a 70%, nas diversas fases do tratamento.

Calzada et al. (1984) utilizaram um sistema de digestão anaeróbia de duas fases (acidogênica e metanogênica) para a produção de biogás, a partir do suco da polpa de café, com cargas de STV entre 0,60 a $2,42 \text{ g.L}^{-1}\text{d}^{-1}$, com TDH de 6 dias para cada período de aumento de concentração (com variações da porcentagem de adição do suco da polpa na diluição de 25%, 50%, 75% e 100%), obtendo produção de biogás entre 1,204 a $0,314 \text{ Lbiogás.g}^{-1}\text{STV}$, com a porcentagem de metano entre 51% e 74%.

Chacón & Fernández (1984), no tratamento anaeróbio da polpa de café, em processo descontínuo e semicontínuo, em escala laboratorial, obtiveram uma produção média de biogás de $0,15 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{ST}$.

De acordo com Pandey et al. (2000), pode-se obter $0,13 \text{ m}^3$ de biogás por kg de polpa de café tratada por digestão anaeróbia. Pela pesquisa de Vegro & Carvalho (1999), pela mistura contendo 30 kg de polpa de café, 18 litros de água

e 2 kg de esterco bovino, aplicada em biodigestores, obtêm-se cerca de 0,67 m³ de metano.

2.23 A quantificação da produção do biogás

A medição do biogás produzido pode ser feita por deslocamento de água, por meio de mini-manômetros ou de transdutores de pressão (Chernicharo, 1997). A quantificação do biogás, em qualquer sistema, pode ser também realizada utilizando-se tanto medidores analógicos como digitais.

A escolha do medidor vai depender da vazão estimada de biogás no processo. A medida por deslocamento de água, utilizando reservatórios de água e gás (gasômetros), é um método simples, mas apresenta o inconveniente de ser menos preciso do que métodos utilizando medidores mecânicos e ou eletrônicos. Chernicharo (1997) e Campos (1990) utilizaram um sistema de medição com manômetros capilares e registros analógicos, os quais minimizam os efeitos das perdas de carga que ocorrem nas medições por deslocamento de água.

Barbosa et al. (2006) utilizaram medidores de vazão de biogás tipo turbina, ligados a uma placa de aquisição de dados. O biogás foi medido em um sistema de tratamento de lodo de estação de tratamento de esgoto urbano. Um sistema de monitoramento de biogás foi utilizado por Pereira & Oliveira Júnior (2002), composto de medidores de vazão eletrônico, com faixa de trabalho de 0-50 Lpm e 0-500 Lpm, medidores de temperatura termopar do tipo R e transdutores de pressão, com faixa de 0-25 psi, ligados a um sistema computadorizado de aquisição de dados.

Torna-se necessário o tratamento prévio do biogás para retirar o gás sulfídrico, o dióxido de carbono e a água condensada, pelo fato de serem corrosivos para certos materiais metálicos, evitando, assim, a deterioração dos medidores. Para eliminar o dióxido de carbono, passa-se o biogás por uma coluna de água de fluxos inversos. Para a eliminação da água, podem-se utilizar

registros de purga ou filtros coalescentes. Para a eliminação do gás sulfídrico pode-se empregar o processo de oxirredução, utilizando um filtro de limalha de ferro. Para as tubulações, pode-se utilizar PVC (Cassini, 2003; Metcalf & Eddy, 2003).

2.24 A análise da composição química do biogás

A análise da composição química do biogás pode ser realizada pelo método volumétrico e pelo método de cromatografia gasosa, sendo estes os métodos mais comumente usados.

O método volumétrico, ou Orsat, baseia-se em mecanismos de absorção seletiva e de combustão dos gases. Este método é indicado para a determinação do CO₂, H₂, CH₄, O₂ e SO₂ (dióxido de enxofre). O N₂ é estimado por diferença. Suas vantagens são: o equipamento é simples, pode ser deslocado para o local de produção e não há necessidade de calibração com padrões. Porém, apresenta as desvantagens de requerer volumes de amostras de no mínimo 100ml, possuir menor precisão e menor detectividade e exigir maior tempo para as análises, se comparado com a cromatografia gasosa (Hilsdorf, 2004; APHA, 1998).

A análise por cromatografia gasosa (CG) baseia-se em mecanismos físico-químicos de separação dos componentes de uma mistura, realizada por meio da distribuição destes componentes entre duas fases. A cromatografia gasosa é dividida em duas categorias principais: a cromatografia gás-líquido (CGL), em que ocorre a partição de uma amostra entre uma fase gasosa móvel e uma delgada camada de líquido não-volátil que recobre um suporte inerte (como fase estacionária) e a cromatografia gás-sólido (CGS), a qual utiliza uma fase gasosa móvel e um sólido com grande área superficial como fase estacionária. Por meio da cromatografia gasosa, podem-se analisar todos os componentes do biogás (CH₄, CO₂, H₂, N₂, H₂S, O₂, H₂O_{vapor}, etc.). Apresenta diversas vantagens, por ser um método com grande poder de resolução, boa velocidade de separação,

monitoramento contínuo do efluente na coluna, medição quantitativa exata, análises com reprodutibilidade e repetibilidade e automação do processo analítico e do tratamento de dados (APHA, 1998; Lipták, 1995; Vogel, 1992; Miller, 1988).

Um sistema de análise por cromatografia pode ser composto das seguintes partes: uma fonte de gás de arraste, de pureza elevada (hélio, nitrogênio, hidrogênio ou argônio) num cilindro de alta pressão; um sistema de injeção de amostra; uma coluna, na qual ocorre a separação efetiva dos componentes da amostra; um detector ou transdutor, que possui a função de sensoriar e medir as pequenas quantidades dos componentes separados, e um dispositivo de indicação e registro, como integradores e microcomputadores, que têm a função de gerar gráficos típicos denominados de cromatogramas (Helfrik & Cooper, 1994; Vogel, 1992).

O gás de arraste tem a função de conduzir a amostra através da coluna e, geralmente, também é usado como gás make-up (tem a função de manter a pressão estável no detector). A escolha do gás depende de fatores como a disponibilidade, a pureza exigida, o consumo e o tipo de detector utilizado.

No sistema de injeção utilizam-se microseringas com excelente vedação, próprias para amostras gasosas, do tipo “gas-tight”. A injeção da amostra é realizada em um “septum” de borracha auto-selante, localizado na entrada da porta de injeção.

As colunas indicadas para análise de gases em CGS são as do tipo capilares, de diâmetros extremamente reduzidos, com excelentes propriedades de inertagem e de grande permeabilidade, dando origem a picos de alta resolução. Um tipo comum são as colunas tubulares abertas de camadas porosas, “porous layer open tubular - PLOT”, revestidas com uma fina camada da fase sólida estacionária. As mais populares são construídas de sílica fundida, que lhe confere excelente inertagem e flexibilidade. A camada sólida (fase estacionária)

deve possuir características físico-químicas desejáveis, como, por exemplo, ser estável em uma ampla escala de temperatura, ser polar ou apolar, possuir excelente capacidade de absorção, etc. Para a análise de gases permanentes, hidrocarbonetos leves (de C₁ a C₅) e solventes, como álcoois, são indicadas fases estacionárias de grupos funcionais não-polares, como o divinil-benzeno.

Para as análises de todos os gases que compõem o biogás, é indicado o detector de condutividade térmica (DCT) ou “thermal conductivity detector (TCD)”, que é considerado um detector universal, não-destrutivo, com uma detectividade mínima (“minimum detectivity quantity – MDQ”) de $1 \times 10^{-10} \text{ g.ml}^{-1}$ (detector de concentração). Para as análises apenas de metano e do dióxido de carbono, pode-se utilizar TCD ou o detector de ionização de chama (DIC), conhecido também como FID (do inglês “flame ionization detector”). Na análise de CO₂ utilizando-se o FID, deve-se usar um metanizador junto à coluna cromatográfica, com a finalidade de transformar todo o CO₂ em CH₄, a fim de que possa ser detectado (Kozinc et al., 2004; Miller, 1988).

O FID é classificado como sendo um detector seletivo, capaz de detectar compostos orgânicos contendo carbono e hidrogênio na cadeia molecular, como os hidrocarbonetos, álcoois, éteres, etc., mas não responde bem aos gases fixos, gases nobres, óxidos nitrosos, compostos inorgânicos e água (como o CO₂, CO, H₂S, H₂, N₂, etc.); é destrutivo, isto é, queima a amostra; possui alta sensibilidade ($1 \times 10^{-12} \text{ C.g}^{-1}$), sendo sensível à velocidade do fluxo de massa; de detectividade mínima (MDQ) de $1 \times 10^{-12} \text{ g.sec}^{-1}$ (detector de vazão mássica) e é insensível às variações de temperatura (limite de temperatura até 450°C). O princípio de funcionamento do FID baseia-se na origem de um fluxo eletrônico induzido por ionização de uma amostra gasosa devido a uma fonte de energia (calor). Os íons produzidos são coletados por eletrodos, que medem a variação na corrente iônica resultante, típica de cada composto. Para manter a chama, são utilizados os gases hidrogênio e ar sintético.

No sistema de indicação e registro, utilizam-se integradores e microcomputadores, que geram gráficos e cálculos de áreas (cromatogramas), baseados nas variações da corrente iônica provocadas por cada componente da amostra e que são comparados com um padrão conhecido (Kozinc et al., 2004; APHA, 1998; Lipták, 1995; Helfrik & Cooper, 1994; Vogel, 1992; Miller, 1988).

Nas análises de determinação de CO₂, CO e CH₄ no ar de uma refinaria, Kaminski et al. (2003) utilizaram um sistema contendo: uma coluna Porapak Q, uma peneira molecular 5A, um metanizador de H₂/Ni e um detector FID; o gás de arraste foi N₂. Kozinc et al., (2004), analisando CO₂, CO, CH₄ e H₂S em amostras de gases em indústrias de carvão, utilizaram uma coluna Caboxen 1006 PLOT, um metanizador de H₂/Zn/Ni e um FID, com hélio como gás de arraste. De acordo com Burger (2004), as colunas Rt-Q-PLOT são as indicadas para análise de hidrocarbonetos, como o metano e de solventes, como os álcoois. Estas colunas apresentam boa estabilidade até 310°C, possuem excelente permeabilidade, proporcionam baixas variações de pressão, são indicadas para temperaturas ambientes e permitem análises rápidas com picos bem definidos.

2.25 O aproveitamento do biogás na secagem do café

O biogás gerado no processo anaeróbio de tratamento das ARC pode ser utilizado como uma fonte complementar de energia na secagem do café, sendo esta etapa responsável por, aproximadamente, 60% do consumo total de energia gasto no processamento do café.

Além do aproveitamento energético obtido a partir das ARC, tem-se também uma redução da poluição ambiental, tanto pelo tratamento dos resíduos do café, quanto pelo fato de que o uso do biogás emite menos compostos poluentes do que a lenha.

Podem-se determinar, teoricamente, os poderes caloríficos superiores (PCS) e inferiores (PCI) do biogás, por meio da Hipótese de Dulong, a partir da composição elementar do biogás e dos poderes caloríficos elementares. Experimentalmente, podem-se determinar os PCS e PCI, por meio de um calorímetro. Para o estudo da possibilidade de substituição de um combustível gasoso por outro, normalmente calcula-se a permutabilidade dos gases, utilizando-se o número de Wobbe (W), de acordo com a Equação 6 e, posteriormente, comparando-se os valores dos dois combustíveis (Russomano, 1987).

$$W = \frac{PC}{\sqrt{d}} \quad \text{(Equação 6)}$$

em que,

PC = o poder calorífico do gás (kcal.m⁻³)

d = densidade relativa

Segundo Metcalf & Eddy (2003) e Freeman (1988), 0,35 m³ de CH₄.kg de DQO⁻¹ destruída equivalem a, aproximadamente, 2.975 kcal ou 3,46 kWh.

O biogás deverá ser purificado e desumidificado para se retirar o gás sulfídrico, o gás carbônico e o vapor de água. Dessa forma pode ser utilizado no processo de secagem, sem causar de corrosão aos equipamentos e tubulações e evitar a contaminação do café pelo gás sulfídrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGA S/A – LINDE GAS DIVISION. **Tabela de gases especiais**. Rio de Janeiro, 1993.

AGRIANUAL 2006. **Anuário da agricultura brasileira**. São Paulo: FNP Consultoria e Agroinformativo, 2006. 520p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 1998.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS. **Handbook of agricultural engineering: energy and biomass engineering**. St. Joseph, 1999. v.5, 330p.

ANTUNES, A.J. **Apontamentos sobre Biogás**. Belo Horizonte: EMATER, 1981. 58p.

BARBOSA, E.B. et al. **Hidrólise alcalina de lodo anaeróbio em uma ETE do tipo UASB + biofiltro aerado submerso para a redução do volume de lodo de descarte**. Disponível em: <www.abes-es.org.br>. Acesso em: 07 jun. 2006.

BARCELOS, A.F et al. Composição da casca e da polpa desidratada de café. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2., 2001, Vitória. **Anais...** Vitória, ES. Disponível em: <www.ufv.br>. Acesso em: 05 ago. 2005

BATISTA, L.F. **Manual técnico: construção e operação de Biodigestor Modelo Indiano**. Brasília: EMATER/MA/MME, 1981. 54p.

BELLO-MENDOZA, R.; CASTILLO-RIVERA, M.F. Start-up of an Anaerobic Hybrid (UASB/Filter) Reactor Treating Wastewater from Coffee Processing Plant. **Revista Anaerobe – Environmental Microbiology**, v.4, p.219-225, 1998. Disponível em: <http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/622780/description#description>. Acesso em: 15 mar. 2005.

BORÉM, F. M. **Pós-colheita do café**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2004. 103p.

BOTELHO, C.G. **Qualidade da água para irrigação**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1999. 96p.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 305p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco energético nacional 2006**: ano base 2005. Rio de Janeiro: EPE, 2006. 28p.

BRESSANI, R.; ESTRADA, E.; JARQUIN, R. Pulpa e pergaminho de café. Composición química y contenido de aminoácidos de la proteína de la pulpa. **Turrialba**, San José, v.22, n.3, p.299-304, jul./set. 1972.

BUBU, A. Biomassa: uma energia brasileira. **Revista Eco 21**, v.14, n.93, ago. 2004. Disponível em: <www.ambientebrasil.com.br >. Acesso em: 15 mar. 2005.

BURGER, B. Redesigned Rt-QPLOT GSC Columns. In: **The Restek Advantage – Turning Visions into Reality**, Restek Catalogue, v. 4, 2004, p.7. Disponível em: <www.chromspec.com>. Acesso em: 13 jan. 2006.

CALZADA, J.F. et al. Biogás production from coffee pulp juice: one-and two-phase systems. **Agricultural Wastes**, v.9, p.217-230, 1984.

CAMPOS, C.M.M. **Qualidade da água para irrigação**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2000. v.2, 113p.

CAMPOS, C.M.M. **Physical aspects affecting granulations in UASB Reactors**. 1990. 459p. Thesis (PhD)–University of Newcastle upon Tyne, Newcastle.

CAMPOS, C.M.M.; CARMO, A.C do; LUIZ, F.A.R. de. Impacto ambiental causado pela poluição hídrica proveniente do processamento úmido do café. **Revista Cafeicultura**, Patrocínio, v.1, n.4, nov. 2002.

CAMPOS, C.M.M. et al. Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala laboratorial na remoção da carga orgânica de águas residuárias da suinocultura. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.29, n.2, p.330-399, mar/abr. 2005a.

CAMPOS, J.R. (Coord.). **Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 1999. 464 p. (Projeto PROSAB).

CASSINI, S.T. (Coord.). **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do Biogás**. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. 210p. (Projeto PROSAB).

CASTILHO JÚNIOR, A.B. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. 294p. (Projeto PROSAB).

CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Manual para construção e operação de biodigestores**. Belo Horizonte, 1981. 37p.

CHACÓN, G.; FERNÁNDEZ, J.L. Capacidad de la pulpa de café para la producción de biogas. **Turrialba**, San José, v.34, n.2, p.143-146, abr./jun. 1984.

CHAPAGAIN, A.K.; HOESKTRA, A.Y. **The water needed to have the dutch drink coffee**. Da Delft: Unesco/Institute for Water Education (IHE), 2003. 38p. (Value of Water Research Report Series, 14).

CHERNICHARO, C.A. de L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1997. v.5, 246p.

CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffee: technology**. London: Elsevier Applied Science, 1987. v.2, 321p.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - MG. **Deliberação Normativa. COPAM/MG n. 010/86**. Belo Horizonte: COPAM - MG, 1986.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. Resolução nº 357, de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

DE GRANDI, A.M. **Avaliação da eficiência da secagem de café (*Coffea Arabica L.*), em secador de camada fixa vertical com revolvimento mecânico**. 1999. 61p. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

DINSDALE, R. M.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating

instant coffee production wastewater. **Revista Water Resources**, v.31, n.1, p. 163-169, 1997.

FIA, R.; MATOS, A.T. Avaliação da eficiência e impactos ambientais causados pelo tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro em áreas alagadas. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2., 2001, Vitória, ES. **Anais...** Vitória, ES. Disponível em: <www.ufv.br>. Acesso em: 05 ago 2005.

FREEMAN, H.M. (Ed.). **Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal**. New York: McGraw Hill, 1988. 1.123p.

GONÇALVES, M. **Caracterização e oxidação dos compostos orgânicos das águas residuárias da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro**. 2006. 98p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

GONÇALVES, R.A.B. et al. Eficiência de remoção de poluentes em diversas etapas do tratamento das águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISAS DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas, MG. **Anais...** Brasília: Embrapa Café, 2000. p.1020-1023.

GUIMARÃES, P. et al. Transmissão de tecnologia para diferentes zonas produtoras. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2., 2001, Vitória. **Anais...** Vitória, ES, 2001. Disponível em: <www.ufv.br>. Acesso em: 3 mar. 2005.

HELFRIK, A.D.; COOPER, W.D. **Instrumentação eletrônica moderna e técnicas de medição**. Rio de Janeiro: PHB, 1994.

HILSDORF, J.W. **Química tecnológica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004. 340p.

IMHOFF, K. **Manual de tratamentos de águas residuárias**. Tradução de: Max Lothan Hess. São Paulo: E. Blucher, 1966. 235p.

IZOLAN, E.; ALBAN, C.; CESARI, M. **Projeto Biogás**. Disponível em: <www.net11.com.br> . Acesso em: 03 out. 2005.

JANUZZI, G. de M. Planejando a crise de energia elétrica. **Revista Newsletter**, n.20, maio 2001. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br>. Acesso em: 15 mar. 2005.

KAMINSKI, M. et al. Determination of carbon monoxide, methane and carbon dioxide in refinery hydrogen gases and air by gas chromatography. **Journal of Chromatography**, n.989, p. 277-283, 2003. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/chemosphere>. Acesso em: 10 dez. 2005.

KIVAISI, A.K.; RUBINDAMAYUGI, M.S.T. The potencial of agroindustrial residues for production of Biogás and eletricity in Tanzânia. Dar es salaam: University of Dar es salaam, 1996. **Revista Renewable Energy**, v.9, p.917-921, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journals>>. Acesso em: 2 mar. 2005.

KOZINC, J.; ZUPANCIC-KRALJ, L.; ZAPUSEK, A. Evaluation of gas emissions from coal stockpile. **Revista Chemosphere**, n.55, p.1121-1126, 2004. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/chemosphere>. Acesso em: 10 dez. 2005.

LANE, A.G. Anaerobic digestion of spent coffee grounds **Revista Biomass**, v.3, n.4, p.247-268, 1983.

LARDÉ, G. Efecto del periodo de almacenamiento de la pulpa de café sobre la producción de biogás. In: SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE CAFICULTURA, 5., 1982, San Salvador. **Anales...** San Salvador: IICA, 1982. p.1-9.

LARDÉ, G. et al. Situación actual de los desechos líquidos del café en El Salvador. In: SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE CAFICULTURA, 18., 1997, San José, Costa Rica. **Memorias...** San José: ICAFE/IICA, 1997. p.425-428.

LIPTÁK, B.G. **Instrument engineers' handbook: process measurement and analysis**. 3.ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1995. 1395p.

LO MONACO, P.A.; MATOS A.T.; CACHALDORA, D.N.; EMMERICH, I.N. Eficiência de materiais orgânicos filtrantes no tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2., 2001, Vitória, ES. **Anais...** Vitória, ES. Disponível em: <www.ufv.br>. Acesso em: 05 ago. 2005.

MATIELLO, J.B. **O café: do cultivo ao consumo**. São Paulo: Globo, 1991. 320p. (Coleção do Agricultor. Grãos).

MATOS, A.T.; PINTO, A. B.; BORGES, J.D. Caracterização de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos de cafeeiro e possibilidades de seu uso na fertirrigação. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTRY, 3., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: UFPR, 1999.

MATOS, A.T. FIA, R.; PINTO A.B.; GOMES FILHO, R.R., REZENDE, A. A.P. Qualidade das águas superficial e subterrânea em área alagada usada para tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos de cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas, MG: Consórcio Brasileiro de Pesquisas e Desenvolvimento do Café, 2000. v.2, p. 949-952.

MATOS, A.T; EMMERICH, I.N.; RUSSO, J.R. Tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro em rampas cultivadas com azevém. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2., 2001, Vitória, ES. **Anais...** Vitória, ES. Disponível em: <www.ufv.br>. Acesso em: 05 ago. 2005

MATOS, A.T; GOMES FILHO, R.R. Cinética da degradação do material orgânico de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas, MG: Consórcio Brasileiro de Pesquisas e Desenvolvimento do Café, 2000. v.2, p. 992-995.

MATOS, A.T.; LO MONACO, P.A. **Caracterização dos resíduos sólidos e líquidos no Processamento dos Frutos do Cafeeiro**. Viçosa: UFV, 2003. 68p. (Boletim Técnico, 7).

MATUK V.V.; PUERTA Q.G.I.; RODRÍGUEZ V.N. Impacto biológico de los efluentes del beneficio humedo del café. **Revista Cenicafé**, v.48, n.4, p.234-252, 1997.

METCALF AND EDDY. **Waste water engineering: treatment, disposal and reuse**. 2.ed.rev. New Delhi: Tata McGraw – Hill, 1984. 920p.

METCALF AND EDDY. **Waste water engineering: treatment, disposal and reuse**. 4.ed.rev. New York: McGraw – Hill, 2003. 1819p.

MILLER, G.T. **Living in the environment**. California: Wadsworth, 1985. 461p.

MILLER, J.M. **Chromatography: concepts and contrasts**. New York: J. Willey, 1988.

OLIVEIRA, P.A.V. de. (Coord.). **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 1993. 188p.

OSORIO, P. **Experiencias de la CVC en el tratamiento anaerobico de las aguas mieles del café**. Project Report. Cali, Colombia Corporación Autónoma Regional del Cauca, 1994.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potencial of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, n.6, p.153-162, 2000.

PEREIRA, F.M.; OLIVEIRA JÚNIOR, A.A.M. Medição dos limites de estabilidade de chamas pré-misturadas de metano e ar em meios porosos de esponja cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS, 9., 2002. Disponível em <www.cet.ufsc.br>. Acesso em: 07 jun. 2006.

PORRES C.; CALZADA J.F. Planta piloto para el tratamiento de efluentes procedentes del despulpado y lavado (aguas mieles) de café. In: CONFERENCE ON ANAEROBIC TREATMENT OF WASTEWATERS IN LATIN AMERICA, 1990, México. **Proceedings...** México, 1990.

PRADO, M. A. C.; SOUSA, F. F. Utilização dos resíduos e subprodutos do café. In: Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras, 31., 2005, Guarapari. **Anais...** Guarapari, ES: Fundação Prócafé, 2005, p.73-74.

RECÚPERO, R. Haverá vida na terra depois do petróleo? **Revista Eco 21**, v.14, n.96, nov. 2004. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: 15 mar. 2005.

REINATO, C.H.R. et al. Avaliação de sistemas de secagem de café em propriedades agrícolas do sul de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEIRAS, 27., 2001, Uberaba. **Trabalhos Apresentados...** Rio de Janeiro: MA/PROCAFÉ, 2001. p.384-386.

REINATO, C.H.R. et al. Avaliação técnica, econômica e qualitativa do uso da lenha e do GLP na secagem de café. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.7, p.3-13, 2003a.

REINATO, C.H.R. et al. Avaliação técnica, econômica e qualitativa do uso de queimadores de GLP na secagem de café. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.7, p.21-36, 2003b.

REIS, E. **Química básica aplicada**. Brasília: LGE, 2003. 288p.

RIBEIRO FILHO, E. et al. Efeito da casca de café (*Coffea arábica* L.) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-zebu na fase de recria. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, v.24, n.1, p.225-232, 2000.

RIPLEY, L.E. BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **J. WPCF**, v.58, n.5. p.406-411, 1983.

RUSSEL, J.B. **Química geral**. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1981. 897p.

RUSSOMANO, V.H. **Introdução à administração de energia na indústria**. São Paulo: USP/Pioneira, 1987. 262p.

SALEH, B.B. **Parâmetros cinéticos de reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB) operando com efluentes líquidos agroindustriais**. 2004. 66p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SILVA, B.A.; CAMPOS, C.M.M. Tratamento anaeróbico de efluentes líquidos gerados no beneficiamento úmido do café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 34., 2005, Canoas. **Anais...** Canoas, RS: ULBRA, 2005.

SILVA, J.N.; SOUZA e SILVA, J.de; C. SOBRINHO, J. Consumo específico de energia e rendimento energético de biomassas na secagem de café utilizando secadores de leito fixo de dupla câmara e de fluxos cruzados. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, n.6, p.19-24, 2003. Especial Café.

SILVA, N.A. **Construção e operação de biodigestor modelo chinês**. Brasília: EMATER/MA/MME, 1981. 66p.

SIVETZ, M.; DESROSIER, N.W. **Coffee technology**. Westport: The AVI, 1979. 716p.

SOCOL, C.R. Resíduo de café um substrato promissor para a produção industrial de bioprodutos com alto valor agregado. In: SIMPÓSIO DE

PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas. **Anais...**Poços de Caldas, MG. Brasília- DF: EMBRAPA Café, 2002. 374p. p.83-98. Disponível em: <www.sbicafe.ufv.br>. Acesso em: 23 set. 2005.

SOUSA, F.F. de. **Impactos ambientais no processamento do café**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2004. 58p.

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

STAFFORD, D.A.; HAWKES, D.L.; HORTON, R. **Methane production from waste organic matter**. Boca Raton: CRC, 1980. 285p.

STOKER, H.S. **Introduction to chemical principals. 5.ed.** Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996. 730p.

TEIXEIRA, J.C. Café. In: SIMPÓSIO SOBRE NUTRIÇÃO DE BOVINOS, 6., 1995, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: FEALQ, 1995. p.123-151.

URIBE, H.A. Constantes físicas y factores de conversion em café. **Avanços Técnicos Cenicafé**, Colômbia, n.65, p.1-4, abr. 1977.

VASCO, J.Z. Procesamiento de frutos de café por via humeda y generation de sub-productos. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTY, 3., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: UFPR, 1999.

VEGRO, C.L.R; CARVALHO, F.C.de. Resíduos subprodutos do processamento agroindustrial do café. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTY, 3., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: UFPR, 1999.

VINAS M. et al. Anaerobic treatment of coffee wastewater using UASB reactor. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 5., 1988, Bologna. **Proceedings...** Bologna. 1988. p.607-611.

VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992. 712p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1996a. v.1, 246p.

VON SPERLING, M. **Principios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1996b. v.2, 246p.

WASSER, R. et al. Experiencias sobre el tratamiento anaerobio de las aguas residuales del café en Matagalpa, Nicaragua. In: SEMINAR-WORKSHOP ON TREATMENT OF AGRO-INDUSTRIAL WASTEWATERS, 1991, Cali, Colombia. **Proceedings...** Cali, Colombia, 1991.

WAUGH, T. Waste management coffee industry board. In: SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE CAFICULTURA, 18., 1997, San José, Costa Rica. **Memorias...** San José: ICAFE/IICA, 1997. p.403-407.

YSSPERT P. **Anaerobic treatment of coffee wastewater a treatability study with uasb-process**. Colômbia: Universidad del Valle, 1984. (Project Report.).

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

CAPÍTULO 2

O TRATAMENTO ANAERÓBIO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO CAFÉ EM SISTEMA TAE-UASB-LAF

1 RESUMO

PRADO, Marco Antônio Calil. O tratamento anaeróbio das águas residuárias do café em sistema TAE-UASB-LAF. In: _____. **Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos de *coffea arabica* L. em reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café.** 2006. 56p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG³

Este trabalho apresenta o estudo do tratamento das águas residuárias do processamento por via úmida do café (ARC) coco em sistema de tratamento anaeróbio em escala de laboratório. O sistema utilizado foi composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um trocador de calor, um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), uma lagoa aerada facultativa (LAF), um tanque de equalização e um gasômetro, localizado no Laboratório de Análise de Água (LAADEG), do Departamento de Engenharia da UFLA. As análises químicas e físico-químicas foram realizadas em quatro pontos do sistema: no TAE, no afluente e no efluente do UASB e no efluente da LAF. O tratamento foi realizado durante 190 dias, variando-se a vazão e as cargas de DQO e DBO₅. O pH foi controlado durante alguns períodos do experimento, pela adição de NaOH no TAE ou no reator UASB. Considerando o sistema, os valores mínimos e máximos de DQO, DBO₅, STV e pH na entrada foram de 305 a 7.233 mg.L⁻¹, de 235 a 3.562 mg.L⁻¹, de 665 a 4.873 mg.L⁻¹ e de 4,47 a 7,81, respectivamente. Os valores mínimos e máximos de DQO, DBO₅, STV e pH na saída foram de 13 a 1.944 mg.L⁻¹, de 10 a 580 mg.L⁻¹, de 215 a 2.487 mg.L⁻¹ e de 6,56 a 8,66, respectivamente. Os valores mínimos e máximos de vazão foram de 0,004 a 0,037 m³.d⁻¹ e de COV foram 0,14 a 20,29 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. A eficiência de remoção da DQO, da DBO₅ e dos STV do sistema apresentou variações de 47% a 98%, de 65% a 98% e de 42% a 89%, respectivamente.

Palavras-chave: águas residuárias do café, tratamento anaeróbio, reator UASB.

³ Comitê orientador: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Orientador), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA e Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-orientadores).

2 ABSTRACT

PRADO, Marco Antônio Calil. The anaerobic treatment of the coffee wastewater in TAE-UASB-LAF system. In: _____. **Biogas production in the treatment of *Coffea arabica* L. wastewaters by UASB reactor for the potential use in the coffee drying.** 2006. 56p. Thesis (Master degree in Agricultural Engineering). Federal University of Lavras, MG ⁴

This paper presented the study of the treatment of wet processing natural coffee wastewaters (ARC) in an anaerobic treatment system in laboratorial scale. The system used was composed of an acidification and equalization tank (TAE), a heat-changing, an upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB), a facultative aerated pond (LAF), an equalization tank and a gas tank, assembled in the Water Analysis Laboratory (LAADEG), of UFLA's Engineering Department. The system monitoring was carried out with chemical and physical-chemical analysis in four points of the system: in the TAE, in the UASB inlet and outlet and in the LAF outlet. The treatment was carried out for 190 days varying flow and the DQO and DBO₅ loading. The pH was controlled for some periods by adding sodium hydroxide into the TAE or UASB. Considering the full system, the minimum and maximum values of the DQO, DBO₅, STV and pH in the inlet were 305 to 7.233 mg.L⁻¹, 235 to 3.562 mg.L⁻¹, 665 to 4.873 mg.L⁻¹, 4,47 to 7,81, respectively. The minimum and maximum values of the DQO, DBO₅, STV and pH in the system outlet were 13 to 1.944 mg.L⁻¹, 10 to 580 mg.L⁻¹, 215 to 2.487 mg.L⁻¹, 6,56 to 8,66, respectively. The minimum and maximum values for flow rate were 0,0043 to 0,0374 m³.d⁻¹ and for COV was 0,14 to 20,29 KgDQO.m⁻³.d⁻¹. The efficiencies of removing DQO, DBO₅ and STV of the system presented variations of 47 to 98%, 65 to 98% e 42 to 89%, respectively.

Key-words: coffee wastewater, anaerobic treatment, UASB reactor.

⁴ Guidance Committee: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Adviser), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA e Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-advisers).

3 INTRODUÇÃO

As águas residuárias do processamento por via úmida do café (ARC) possuem considerável quantidade de materiais orgânicos e inorgânicos, com elevado potencial poluidor e que, se não forem tratadas adequadamente, podem poluir o meio ambiente (água, solo e atmosfera). O despejo de matéria orgânica nos cursos de água provoca o consumo do oxigênio dissolvido, afetando os organismos aquáticos e o comprometimento destas águas para uso. As ARC podem ser tratadas por processo anaeróbio, em sistemas simples ou combinados. O tratamento anaeróbio dos esgotos domésticos e agroindustriais tem demonstrado eficiências médias na faixa de 65% a 75% na remoção da matéria orgânica, baixo custo, além de requerer menor manutenção e menor consumo de energia do que o tratamento aeróbio. Os reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) têm sido utilizados para o tratamento de esgotos domésticos e agroindustriais, demonstrando boa eficiência de remoção dos poluentes e possuindo, ainda, a vantagem de gerar subprodutos que podem ser utilizados, como lodo estabilizado, efluente líquido clarificado e biogás (Metcalf & Eddy, 2003, Von Sperling, 1996; Campos, 1990).

Para o tratamento das águas residuárias do processamento via úmida do café, utilizou-se, neste trabalho, um sistema de tratamento anaeróbio, em escala laboratorial, composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um reator UASB e uma lagoa aerada facultativa (LAF). O objetivo foi avaliar a eficiência e as demais características do tratamento das ARC em sistema anaeróbio. As ARC foram preparadas pelo processo de descascamento e desmucilagem do café coco, da espécie *Coffea arabica L.*, com recirculação de água, com o objetivo de obter-se uma ARC com significativo teor de matéria orgânica e inorgânica, possibilitando o funcionamento do sistema, mesmo durante a entressafra.

A utilização de um tanque de acidificação e equalização (TAE), anterior ao reator UASB, proporcionou uma operação com faixas de vazão e cargas mais uniformes. No TAE também ocorrem as reações de hidrólise e acidogênese, provocando a transformação dos compostos mais complexos do efluente em subprodutos que serão utilizados pelas bactérias metanogênicas no reator UASB. O tratamento em reatores UASB, apesar de ser considerado um tipo de tratamento secundário, nem sempre atinge a eficiência exigida pela legislação ambiental, necessitando de uma outra unidade posterior como tratamento complementar, como por exemplo, lagoas de estabilização. A lagoa aerada facultativa depende do fornecimento de oxigênio no meio, em que os mecanismos de remoção da matéria orgânica funcionam por meios anaeróbios e aeróbios. A matéria orgânica solúvel e finamente particulada é estabilizada aerobiamente por bactérias dispersas no meio líquido e ao passo que a matéria orgânica suspensa se sedimenta, sendo estabilizada pelas bactérias anaeróbias no fundo da lagoa (Campos et al., 2005a; Chernicharo, 1997; Von Sperling, 1996).

A relação DQO/DBO₅ fornece informações sobre a biodegradabilidade do despejo e do processo de tratamento a ser empregado. Para esgotos domésticos, varia de 1,7 a 2,4, enquanto que, para esgotos industriais, os valores podem variar, dependendo da sua composição química. Relações baixas demonstram que a fração biodegradável é elevada e que o tratamento biológico é o mais adequado; relações elevadas demonstram que a fração inerte (não biodegradável) é elevada e, para o tratamento desta fração, é indicado tratamento físico-químico. Observa-se que, à medida que o efluente passa pelo tratamento biológico, as relações tendem a ser superiores a 3,0 (Von Sperling, 1996). Campos et al (2005b), tratando ARC de café cereja, em sistema idêntico ao utilizado neste trabalho, encontrou uma relação média de DQO/DBO₅ de 2,1.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização e localização do experimento

O experimento foi montado no Laboratório de Análise de Água (LADEG), do Departamento de Engenharia (DEG), na Universidade Federal de Lavras (UFLA).

O sistema era composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), uma lagoa aerada facultativa (LAF), um equalizador de pressão, um gasômetro, duas bombas dosadoras e um sistema de aquecimento, conforme esquema apresentado na Figura 1.

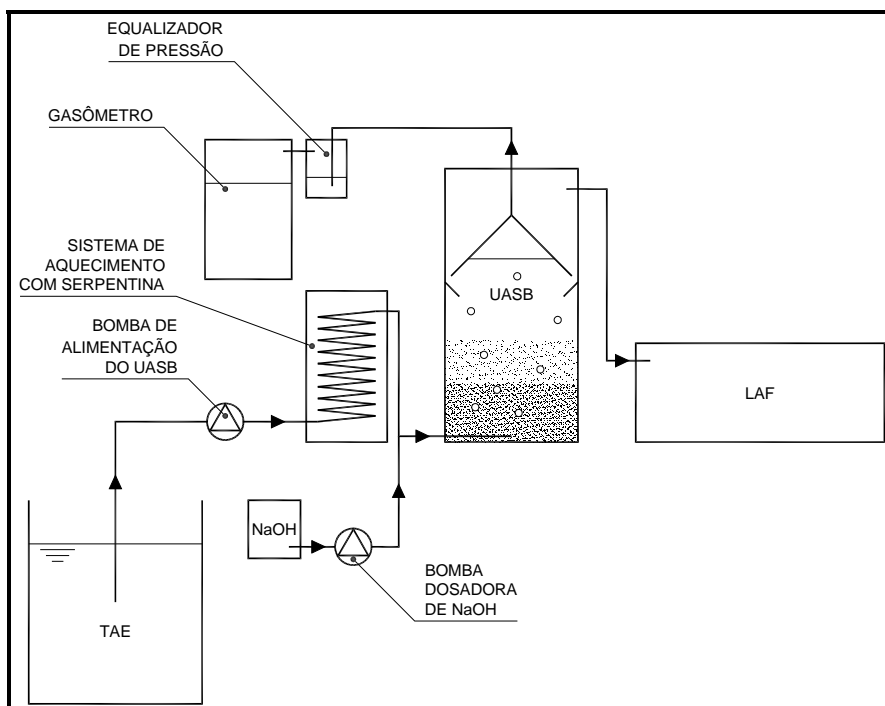


FIGURA 1 Esquema do sistema TAE-UASB-LAF

O TAE era um *container* de polietileno, cilíndrico, de altura 0,63 m e raio de 0,16 m e de volume útil de 45 litros. Na saída do TAE foi instalada uma bomba de deslocamento positivo, marca Prominent, modelo Gala 1602 Gamma/L M70, de pressão máxima 10 bar e vazão máxima de 2,1 L.h⁻¹, utilizada para bombear o efluente do TAE para o UASB. O reator UASB, o gasômetro, o equalizador de pressão e a LAF foram construídos de vidro com 3mm de espessura. O reator UASB possuía largura e profundidade de 0,161 m e altura de 0,603 m e volume útil de 12,54 L. O gasômetro possuía largura de 0,197 m, profundidade de 0,194 m, altura de 0,468 m e volume útil de 16,87 L. O equalizador de pressão possuía largura e profundidade de 0,110 m, altura de 0,267 m e volume útil de 2,61 L. A LAF possuía largura de 0,490 m, profundidade de 0,192 m, altura de 0,202 m e volume útil de 13,0 L. O separador trifásico (TPS) do reator UASB foi confeccionado também em vidro e em formato piramidal. No sistema de aquecimento, nas tubulações e no reator UASB, utilizou-se um revestimento de isopor como isolante térmico. O equalizador de pressão tinha a função de manter o nível de biogás dentro do TPS. A outra bomba dosadora foi instalada na entrada do UASB, para a injeção de NaOH no efluente durante um determinado período do experimento. A LAF foi recoberta com plástico polietileno preto, para que não ocorressem reações de fotossíntese no meio e possuía uma tampa de vidro para evitar a proliferação de insetos e emanção de maus odores. O sistema de aquecimento utilizado foi um trocador de calor elétrico, com serpentina de cobre, contendo termostato para regulagem da temperatura. A alimentação das ARC no sistema era feita por batelada no TAE e, posteriormente, o efluente era bombeada para o reator UASB, sendo, por último, conduzido por gravidade para a LAF. O biogás produzido saía pelo separador trifásico, passava pelo equalizador de pressão e era, posteriormente, encaminhado para o gasômetro, que tinha a função de acumular o biogás. Na Figura 2 pode-se visualizar o sistema de tratamento com

o aquecedor, o reator UASB, o equalizador de pressão, o gasômetro e a LAF. Na Figura 3, o gasômetro, o equalizador de pressão e o reator UASB. Outras fotos podem ser vistas no Anexo A.

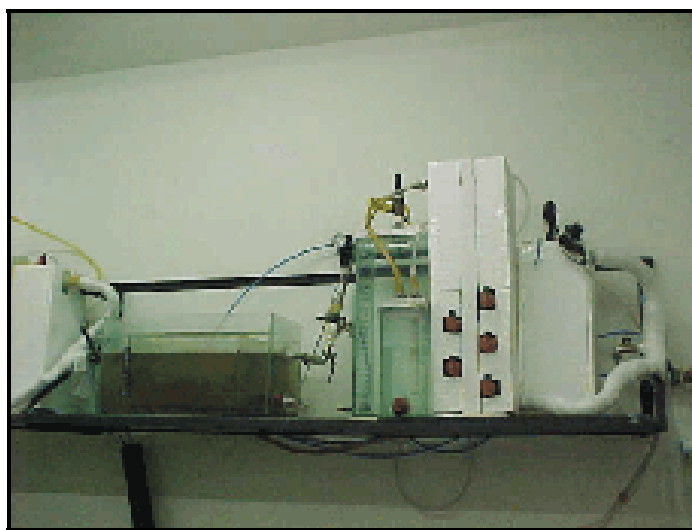


FIGURA 2 Sistema de tratamento



FIGURA 3 Gasômetro, equalizador de pressão e reator UASB

4.2 Produção das águas residuárias do café

As águas residuárias do processamento por via úmida do café utilizadas no experimento, como dito anteriormente, foram produzidas pelo descascamento e desmucilagem de café coco, da espécie *Coffea arabica L.*, visto que, por ser o café um produto sazonal, não havia ARC de café cereja disponível durante a realização do experimento. Foram realizadas cinco preparações ao longo do período.

A preparação da ARC1 foi realizada como um teste para as preparações posteriores. O café coco natural utilizado foi proveniente da colheita seletiva de café cereja, nas lavouras da UFLA. O processo foi realizado colocando-se o café em imersão por 24 horas em água não tratada, oriunda da lagoa da Fazenda Experimental da EPAMIG e, logo em seguida, procedeu-se ao descascamento e a desmucilagem manuais, passando o efluente por uma peneira de malha fina.

O café utilizado na preparação das ARC2, ARC3, ARC4 e ARC5 foi adquirido na Fazenda Experimental da EPAMIG, no município de Lavras, MG e tratava-se do café coco natural, obtido de colheita não seletiva. O descascamento e a desmucilagem foram realizados no Centro de Tecnologia e Processamento do Café (CEPECAFÉ), na UFLA. O equipamento utilizado foi um descascador/desmucilador, marca Pinhalense, tipo 1, número 252, com capacidade para processar 450 L.h^{-1} de café, com um consumo de 1.500 L.h^{-1} de água sem recirculação e de 750 L.h^{-1} com recirculação. O café foi deixado em imersão em água não tratada (oriunda da lagoa da Fazenda Experimental da EPAMIG) por um período de 24 horas. Logo em seguida, procedeu-se ao descascamento e desmucilagem, com recirculação de água. As ARC assim produzidas eram denominadas de ARC concentradas e foram estocadas em recipientes de plásticos e mantidas em refrigerador.

Uma amostra denominada de ARC-B foi preparada da mesma maneira que a ARC1, porém, utilizando-se café coco da Fazenda Experimental da

EPAMIG, com a finalidade da realização de análises bromatológicas. Detalhes da produção das ARC são mostrados nas Figuras 4, 5 e 6.



FIGURA 4 Café coco utilizado para produzir as ARC



FIGURA 5 Descascador/desmucilador de café



FIGURA 6 ARC produzidas

4.3 Caracterização dos períodos e subperíodos de tratamento

A primeira etapa de funcionamento do sistema de tratamento teve início com o carregamento de lodo no reator UASB, em 29/09/05. Utilizou-se lodo proveniente do tratamento anaeróbio das águas residuárias da suinocultura. Nesta etapa, alimentou-se o sistema com águas residuárias do café, provenientes da lagoa anaeróbia do CEPECAFÉ/UFLA. Esta primeira etapa teve a finalidade de promover a adaptação do lodo no reator e finalizou em 22/12/05, totalizando 85 dias. Alguns parâmetros médios podem ser vistos na Tabela 1.

O processo oficial de tratamento das ARC foi de 23/12/05 à 30/06/06, num total de 190 dias. O processo foi dividido em seis períodos (I, II, III, IV, V e VI) e em sub-períodos, tendo como características a diferenciação da vazão e das concentrações das ARC em cada período e da adição ou não de Hidróxido de sódio (NaOH) nas ARC. As variações nas concentrações das ARC foram obtidas por meio de diluições feitas a partir das ARC concentradas.

TABELA 1 Parâmetros médios da primeira etapa

Parâmetros	Valores
Vazão (L.h ⁻¹)	0,581
Vazão (m ³ .d ⁻¹)	0,0133
TDH (h)	30,53
CH (m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹)	1,33
DQO (mg.L ⁻¹)	234
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	146
COV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	0,221
COV (kgDBO ₅ .m ⁻³ .d ⁻¹)	0,109
STV no reator (mg.L ⁻¹)	12.774
Altura do lodo no reator (cm)	22,7
Volume do lodo no reator (L)	5,19
Biomassa no reator (kg)	0,06
COB (kgDBO ₅ .kg ⁻¹ STVd ⁻¹)	0,020

Nos períodos I, II e III houve adição de NaOH 10% no TAE, uma vez ao dia, com o propósito de manter o pH próximo da neutralidade. Os períodos IV, V e VI foram divididos em subperíodos, em função da adição ou não de NaOH conforme Tabela 2. A preparação da solução de NaOH foi realizada em termos de concentração (%) em massa de NaOH em água destilada. A adição de NaOH 10% no TAE foi realizada por batelada, uma vez ao dia. A adição de NaOH 2,5% no UASB foi realizada com bomba dosadora, no modo intermitente.

TABELA 2 Divisão dos períodos e subperíodos no tratamento

Período	Subperíodo	Data	Total de dias	Adição de NaOH	NaOH (%)	Local de adição
I		23/12/05-03/02/06	43	sim	10,0	TAE
II		04/02/06-19/02/06	16	sim	10,0	TAE
III		20/02/06-21/03/06	30	sim	10,0	TAE
IV	A	22/03/06-11/04/06	21	sim	10,0	TAE
IV	B	12/04/06-08/05/06	27	não	-----	-----
V	A	09/05/06-22/05/06	14	não	-----	-----
V	B	23/05/06-09/06/06	18	sim	10,0	TAE
VI	A	10/06/06-15/06/06	06	sim	10,0	TAE
VI	B	16/06/06-30/06/06	15	sim	2,5	UASB, com bomba

As diluições das ARC eram realizadas com água não tratada, provenientes da lagoa da Fazenda Experimental da EPAMIG.

4.4 Pontos de amostragem

Os pontos de coleta das amostras foram definidos e nomeados da seguinte forma: do afluente do TAE, A-TAE; do afluente do reator UASB, A-UASB; do efluente do reator UASB, E-UASB e do efluente da LAF, E-LAF.

4.5 Análises químicas, físico-químicas e bioquímicas

As análises químicas, físico-químicas e bioquímicas foram realizadas para cada amostra nos pontos de coleta definidos e também para as ARC concentradas produzidas. As análises seguintes foram realizadas segundo o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998): demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), método 5210 B (incubadora a 20°C e iodométrico com modificação de azida); demanda química de oxigênio (DQO), método 5220 D (digestão por refluxo fechado e leitura por espectrofotometria); temperatura, método 2559 B (termômetro de mercúrio); sólidos totais (ST), método 2540 B (estufa a 103°C -105°C); sólidos totais fixos (STF) e voláteis (STV), método 2540 E (mufla a 550°C); condutividade, sólidos totais dissolvidos e salinidade, método 2510 B (eletrométrico, com eletrodo de platina); alcalinidade total, método 2320 B (titulação com ácido sulfúrico); acidez, método 2310 B (titulação com hidróxido de sódio); oxigênio dissolvido (OD), método 4500-OC (iodométrico com modificação de azida); pH, método 4500-H⁺-B (potenciométrico); compostos fenólicos, método 5550 B (extração com metanol, espectrofotométrico e calibração com ácido tânico); óleos e graxas, método 5520 D (extração Soxhlet); nitrogênio NTK, método 4500-Norg-C (método Kjeldahl); fósforo total, método 4500-P-C (espectrofotométrico com ácido vanodomolibidofosfórico).

As análises de alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) foram realizadas segundo metodologia do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998), incluída da metodologia de Ripley et al. (1983), proposta por Chernicharo (1997).

As análises bromatológicas foram realizadas no Laboratório de Processamento de Produtos Vegetais (LPV), do Departamento de Ciências dos Alimentos (DCA), da UFLA, sendo: açúcares totais e amido, pelo método redutimétrico Somoghi-Nelson (Nelson, 1944); pectina total e solúvel pelo método colorimétrico (McReady & McComb, 1952); umidade, pelo método gravimétrico (Instituto Adolfo Lutz, 1985) e proteína pelo método semimicro Kjeldahl (AOAC, 1990).

A frequência das análises obedeceu à seguinte programação: análises de temperatura, condutividade, salinidade, sólidos totais dissolvidos e pH, diariamente; análises de DQO, alcalinidade e acidez, três vezes por semana; análise de DBO₅, semanal; análises de nitrogênio NTK, fósforo total, sólidos e compostos fenólicos, quinzenal; análise do perfil dos sólidos no reator, três análises por cada período e oxigênio dissolvido na LAF, semanal.

4.6 Monitoramento dos parâmetros do processo

Os parâmetros do processo de tratamento foram monitorados de acordo com Chernicharo (1997), Von Sperling (1996) e Campos (1990). A eficiência (em %) de remoção do poluente foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$E = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

em que:

E = eficiência (%);

C_o = concentração inicial do poluente (mg.L⁻¹);

C_e = concentração final do poluente (mg.L^{-1}).

A vazão foi calculada pela Equação 2:

$$Q = \frac{V}{T} \quad (\text{Equação 2})$$

em que:

Q = vazão ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$);

V = volume do efluente (m^3);

T = tempo (h).

O tempo de detenção hidráulica foi calculado pela Equação 3:

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

TDH = tempo de detenção hidráulica (h);

V = volume do reator (m^3);

Q = vazão no reator ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$).

A carga simples, tanto em termos de DQO quanto de DBO_5 , foi calculada pela Equação 4:

$$L_o = C \times Q \quad (\text{Equação 4})$$

em que:

L_o = carga (kg.d^{-1});

Q = vazão no reator ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$);

C = concentração de DQO ou DBO_5 do afluente (kg.m^{-3}).

A carga orgânica volumétrica, tanto em termos de DQO quanto de DBO_5 , foi calculada pela Equação 5:

$$COV = \frac{Q \times C}{V} \quad (\text{Equação 5})$$

em que:

COV = carga orgânica volumétrica ($\text{kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$);

V = volume do reator (m³);

Q = vazão no reator (m³.d⁻¹);

C = concentração de DQO ou DBO₅ do afluente (kg.m⁻³).

A carga hidráulica volumétrica foi calculada pela Equação 6:

$$CHV = \frac{Q}{V} \quad (\text{Equação 6})$$

em que:

CHV = carga hidráulica volumétrica (m³. m⁻³.d⁻¹);

V = volume do reator (m³);

Q = vazão no reator (m³.d⁻¹).

A carga orgânica biológica, tanto em termos de DQO quanto de DBO₅, foi calculada pela Equação 7 e a massa de microrganismos pela Equação 8:

$$COB = \frac{Q \times C}{M} \quad (\text{Equação 7})$$

em que:

COB = carga orgânica biológica (kg.kg⁻¹STV.d⁻¹);

M = massa de microrganismos (biomassa) no reator (kg);

Q = vazão no reator (m³.d⁻¹);

C = concentração de DQO ou DBO₅ do afluente (kg.m⁻³).

$$M = C_{STV} \times VL \quad (\text{Equação 8})$$

em que:

M = massa de microrganismos (kg);

C_{STV} = concentração média de sólidos totais voláteis – STV (kg.m⁻³);

VL = volume de lodo no reator (m³).

O volume do lodo no reator foi calculado pela Equação 9:

$$VL = a \times b \times c \quad (\text{Equação 9})$$

em que:

VL = volume lodo no reator (m³);

a, b e c = largura, altura e profundidade do lodo no reator (m).

A velocidade superficial do fluxo foi calculada pela Equação 10:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (\text{Equação 10})$$

em que:

v = velocidade superficial (m.h^{-1});

Q = vazão no reator ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$);

A = área da seção transversal do reator (m^2).

4.7 Cálculos estatísticos

A amostragem no experimento realizou-se ao longo do tempo. Os dados obtidos para cada variável foram armazenados em planilhas eletrônicas. Estes dados foram submetidos a análises estatísticas, consistindo de:

- medidas de posição: média aritmética (x), máximo (máx); mínimo (mín) e amplitude (A);
- medidas de correlação: coeficiente de correlação simples (r) (Custódio, 2005; Banzatto & Kronka, 1995; Spiegel, 1993).

Para os cálculos, utilizou-se o Software Sisvar, versão 4.6 (Build 63) e o software Excel da Microsoft. Os dados foram digitados em planilhas do Excel e transformados em arquivos dBase IV (DBF) e processados pelo Sisvar (Ferreira, 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características das águas residuárias do café coco

Os resultados das análises das cinco ARC concentradas se encontram nas Tabelas 3 e 4.

TABELA 3 Dados das ARC concentradas

ARC	Origem do café	Consumo de água (L água.kg café ⁻¹)	Data da preparação
ARC1	LPPA	4	05/12/05
ARC2	EPAMIG	4	29/12/05
ARC3	EPAMIG	6	25/01/06
ARC4	EPAMIG	8	11/04/06
ARC5	EPAMIG	4	14/06/06
ARC-B	EPAMIG	4	26/04/06

TABELA 4 Análises das ARC concentradas

ARC	pH	CE (dS.m ⁻¹)	Sal (%)	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO (mg.L ⁻¹)	t (°C)	Compostos fenólicos (mg.L ⁻¹)
ARC1	4,70	5,7	3,1	64.467	37.600	25,2	-----
ARC2	4,08	6,2	3,3	15.867	9.800	27,5	1.284
ARC3	4,36	3,9	2,0	14.667	9.200	30,7	693
ARC4	4,43	3,6	1,8	11.767	8.489	28,4	519
ARC5	5,17	5,5	2,9	19.594	7.616	20,1	1.063
ARC-B	4,67	5,3	2,8	20.367	9.950	24,8	1.212

Os resultados das análises demonstraram elevados teores de matéria orgânica e inorgânica, próximos dos valores obtidos do processamento do café cereja e coco, de acordo com Matos et al. (1999) e Lardé et al. (1997). O índice médio da relação DQO/DBO₅ foi de 1,82. Este valor é considerado baixo, demonstrando que a fração biodegradável das ARC é elevada e que o tratamento biológico é o mais indicado.

No armazenamento das ARC, as temperaturas máximas e mínimas de refrigeração foram de -7 °C a -10 °C.

Para as ARC-B, obtiveram-se os seguintes valores médios das análises bromatológicas, conforme a Tabela 5.

TABELA 5 Análises bromatológicas das ARC-B

Análises	Valores
Açúcares totais (mg.L ⁻¹)	44.667
Amido (mg.L ⁻¹)	1.067
Proteína (%)	0,44
Pectina total (mg.L ⁻¹)	1.315
Pectina solúvel (mg.L ⁻¹)	1.189
Óleos e graxas (mg.L ⁻¹)	194
Umidade (%)	97,32

Verifica-se que há um valor considerável de carboidratos, o que viabiliza totalmente o tratamento anaeróbio das ARC, com boa produção de biogás. De acordo como Speece (1996), os compostos fenólicos são considerados compostos tóxicos, atuando como inibidores das atividades biológicas no reator, principalmente na fase de “start-up”. No entanto, as bactérias metanogênicas são capazes de degradar estes compostos, após alguns períodos de adaptação, no regime permanente.

5.2 Resultados do monitoramento dos parâmetros do processo

Os valores mínimos e máximos para os parâmetros controlados durante o processo podem ser vistos na Tabela 6.

Os valores médios dos parâmetros vazão, TDH e COV do processo, nos períodos, podem ser vistos na Tabela 7.

TABELA 6 Valores mínimos e máximos dos parâmetros

Parâmetros	Valores
Vazão (L.h ⁻¹)	0,18 a 1,56
Vazão (m ³ .d ⁻¹)	0,004 a 0,037
TDH (h)	8,04 a 69,67
CH (m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹)	0,014 a 0,124
COV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	0,14 a 20,29
COV (kgDBO ₅ .m ⁻³ .d ⁻¹)	0,08 a 11,08
Lo (kgDQO.d ⁻¹)	0,002 a 2,99
Lo (kgDBO ₅ .d ⁻¹)	0,001 a 1,014
ST no reator (mg.L ⁻¹)	22.296 a 55.895
STV no reator (mg.L ⁻¹)	11.853 a 41.509
STF no reator (mg.L ⁻¹)	8.638 a 33.512
Altura do lodo no reator (cm)	22,1 a 24,7
Volume do lodo no reator (L)	5,05 a 5,63
Biomassa no reator (kg)	0,06 a 0,22
COB (kgDBO ₅ .kg ⁻¹ STVd ⁻¹)	0,013 a 0,796
COB (kgDQO.kg ⁻¹ STVd ⁻¹)	0,025 a 1,485
Velocidade linear (m.h ⁻¹)	0,008 a 0,07
% de lodo no reator *	40,27 a 44,90

* Com relação ao volume útil do reator (12,54 L).

TABELA 7 Vazão, TDH e COV médios nos períodos

Período	Q (L.h ⁻¹)	Q (m ³ .d ⁻¹)	TDH (h)	COV (kgDQO.m ³ .d ⁻¹)	COV (kgDBO ₅ .m ³ .d ⁻¹)
I	0,203	0,0049	62,2	0,26	0,14
II	0,413	0,0099	30,5	0,81	0,41
III	0,409	0,0098	30,7	1,50	0,69
IV	0,605	0,0145	20,9	2,80	1,57
V	0,828	0,0199	15,2	4,20	2,29
VI	1,292	0,0310	9,9	15,26	7,11

O coeficiente de correlação simples (r) para a vazão e TDH foi de -0,833 e para o TDH e COV foi de -0,678, demonstrando que aumentando-se a vazão, diminuiu-se o TDH e que diminuindo-se o TDH, pode-se aumentar a COV. Valores de correlação acima de $|0,800|$ demonstram uma forte correlação entre dois parâmetros correlacionados.

O valor máximo da COV ficou acima do valor máximo recomendado para o tratamento de efluentes domésticos, que é de 15 kgDQO.m³.d⁻¹ e acima

dos valores do tratamento de ARC obtidos por Campos et al. (2002), que foi de 0,17 a 0,31 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, por Silva & Campos (2005), com o valor médio de 0,59 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e por Osório (1994), que obteve o valor de 0,15 a 2,12 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, mas próximo do obtido por Ysspert (1984), que foi de 15 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, demonstrando a capacidade do reator UASB em suportar altas cargas. A CH manteve-se baixa, não ultrapassando o valor máximo recomendado, que é de 5 m³.m⁻³.d⁻¹, com conseqüentes TDH acima do mínimo recomendado, que é de 6 h, evitando-se, com isso, o problema de varredura no reator. Os STV no reator, obtidos por meio das análises do perfil do lodo, demonstraram estar acima dos valores obtidos por Saleh (2004), que foi de 18.257 a 23.852 mg.L⁻¹. Os ST apresentaram valores abaixo do valor mínimo recomendado para o tratamento de efluentes domésticos, que é de 40.000 mg.L⁻¹.

Os valores médios dos parâmetros ST, STV e COB no reator nos períodos podem ser vistos na Tabela 8.

TABELA 8 STV e COB médios nos períodos

Período	ST (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)	COB (kgDQO.kgSTV ⁻¹ .d ⁻¹)	COB (kgDBO ₅ .kgSTV ⁻¹ .d ⁻¹)
I	25.605	13.326	0,05	0,03
II	26.669	15.356	0,13	0,07
III	40.446	21.502	0,17	0,08
IV	30.554	19.939	0,34	0,19
V	47.360	33.069	0,33	0,18
VI	50.021	37.157	1,06	0,49

O coeficiente de correlação simples (r) para a COB, em termos de DQO com relação aos STV, Q e TDH, foram de 0,832, 0,954 e -0,699, demonstrando que, aumentando-se a vazão e diminuindo-se o TDH, aumentou-se a COB e que o aumento dos STV no reator depende do aumento da COB aplicada.

A COB apresentou valores maiores que os obtidos por Silva & Campos (2005), que foram de 0,03 kgDQO.kgSTV⁻¹.d⁻¹. A diminuição dos valores de ST

e STV no IV período está relacionada com as ocorrências de *wash-out* no reator, em função do aumento da vazão. Obtiveram-se valores de ST inferiores ao mínimo indicado para o tratamento de efluentes domésticos, que é de 40.000 mg.L⁻¹.

Tanto os valores de COV quanto os de COB estão relacionados também com as concentrações do afluente no reator, em DQO ou DBO₅ e podem ser vistas nas Tabelas 10 e 12, no item 5.4.

As variações no período completo podem ser vistas nas Figuras 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15, em que se pode observar o aumento ao longo do período na Q, CH, COV, STV, COB e v e a redução do TDH.

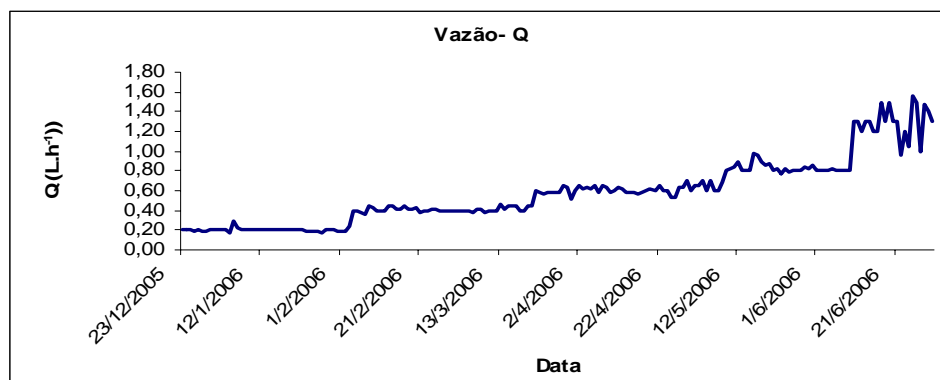


FIGURA 7 Vazão

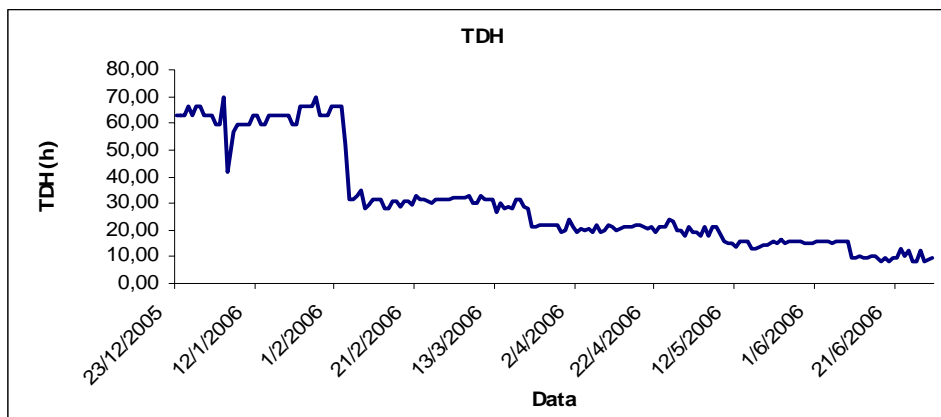


FIGURA 8 TDH

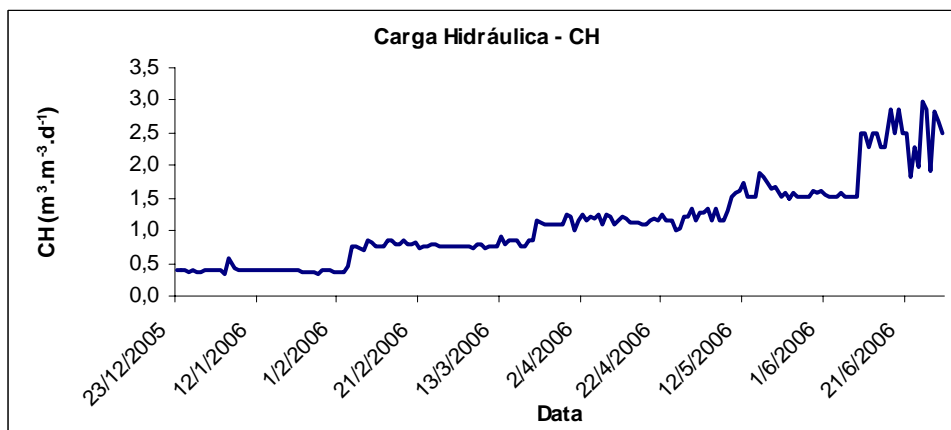


FIGURA 9 Carga hidráulica

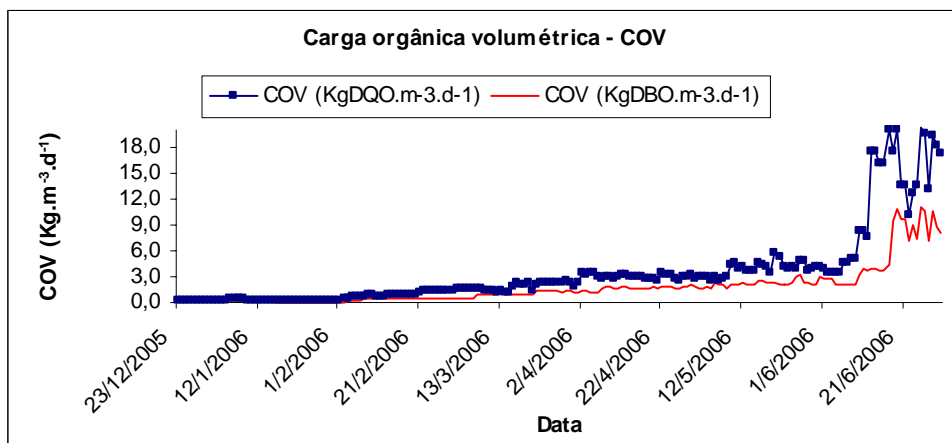


FIGURA 10 Carga orgânica volumétrica

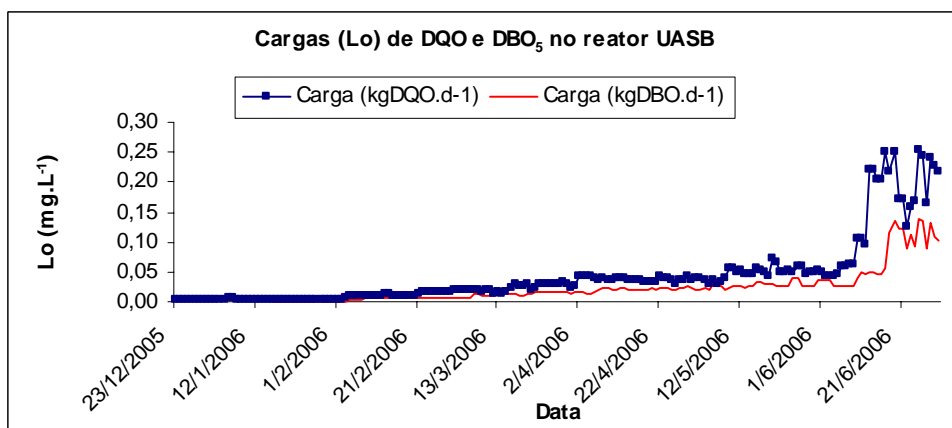


FIGURA 11 Cargas

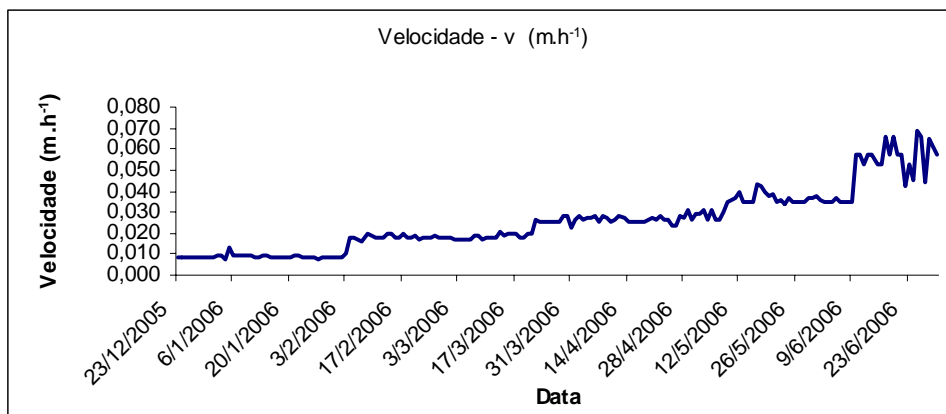


FIGURA 12 Velocidade linear

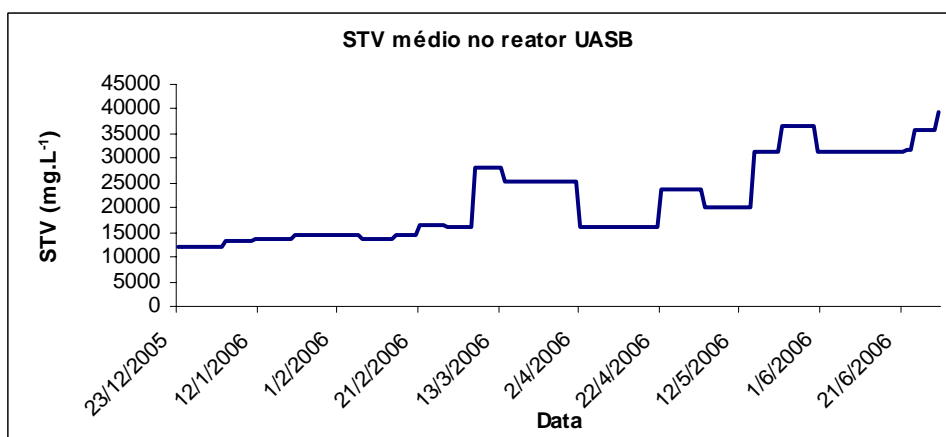


FIGURA 13 STV médios no reator UASB

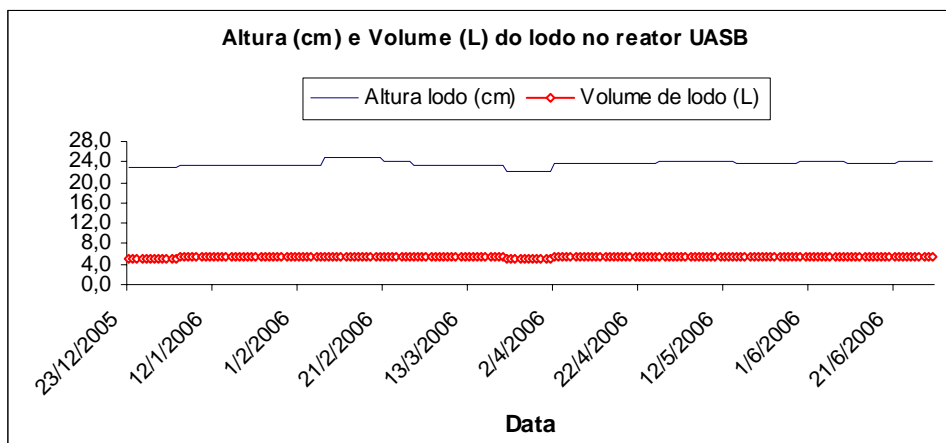


FIGURA 14 Altura e volume de lodo no reator UASB

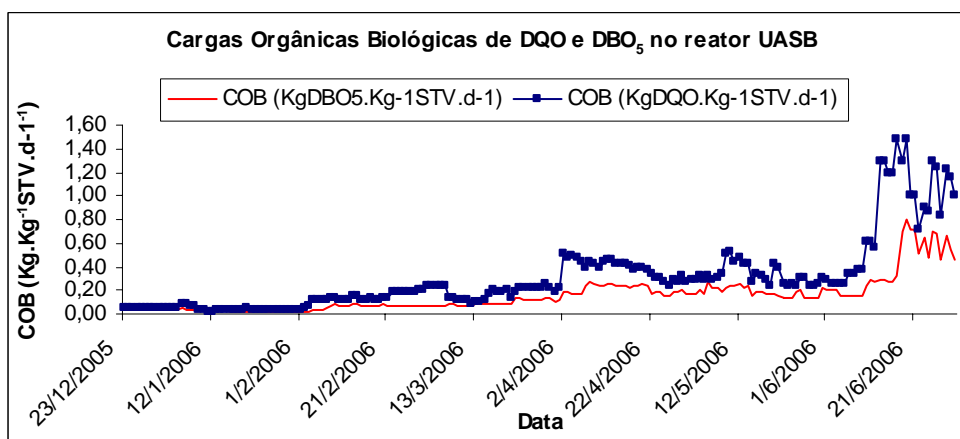


FIGURA 15 COB no reator UASB

5.3 Resultados das análises químicas e físico-químicas no período completo

Os valores mínimos e máximos para as análises realizadas no período completo encontram-se na Tabela 9.

TABELA 9 Faixa das análises químicas e físico-químicas

Análise	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
DQO (mg.L ⁻¹)	305 a 7.233	235 a 7.064	39 a 2.333	13 a 1.944
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	235 a 3.562	200 a 3.913	15 a 1.300	10 a 580
pH	4,47 a 7,81	4,57 a 7,75	6,16 a 7,93	6,55 a 8,66
Temperatura (°C)	16,6 a 30,0	21,2 a 30,1	18,5 a 31,1	19,2 a 31,2
CE (dS.m ⁻¹)	0,602 a 2,970	0,618 a 3,400	0,656 a 3,810	0,561 a 3,470
Salinidade (%)	0,0 a 1,4	0,1 a 1,7	0,1 a 1,9	0,0 a 1,7
ST (mg.L ⁻¹)	1.090 a 6.720	804 a 14.522	594 a 5302	606 a 5.657
STF (mg.L ⁻¹)	300 a 2.174	304 a 3.368	322 a 2.553	368 a 3.170
STV (mg.L ⁻¹)	665 a 4.873	500 a 11.153	272 a 2.749	215 a 2.487
STD (mg.L ⁻¹)	469 a 2.311	482 a 2.668	500 a 2.972	439 a 2.707
NTK (mg.L ⁻¹)	12,3 a 30,4	15,3 a 35,5	15,8 a 23,4	8,4 a 19,0
Fósforo (mg.L ⁻¹)	66,3 a 789,5	38,0 a 351,2	32,5 a 262,2	27,8 a 377,7
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	122 a 1.306	162 a 1.641	245 a 1.950	228 a 1.756
Acidez (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	29 a 493	29 a 296	23 a 160	17 a 153
Compostos fenólicos (mg.L ⁻¹)	30,7 a 358,8	29,8 a 387,5	20,3 a 139,6	9,9 a 108,8

Os coeficientes de correlação simples (r) da DQO e DBO₅ para os pontos de amostragem foram: 0,986 para o A-TAE, 0,991 para o A-UASB, 0,978 para o E-UASB e 0,972 para o E-LAF, demonstrando uma forte correlação entre DQO e DBO₅.

O índice da relação DQO/DBO₅ para os pontos foram: 1,86 para o A-TAE, 1,80 para o A-UASB, 2,26 para o E-UASB e 3,43 para o E-LAF. Estes valores estão de acordo com a literatura, citada por Von Sperling (1996), em que o baixo valor inicial demonstra que as ARC possuem boa biodegradabilidade, que o tratamento biológico é o mais indicado e que o índice vai aumentando seu valor à medida que o efluente passa pelo tratamento.

As análises de condutividade elétrica, salinidade e sólidos totais dissolvidos demonstram altos teores de matéria inorgânica presente, tanto no

afluente quanto no efluente do sistema. Os valores elevados de condutividade elétrica (CE) estão relacionados com teores elevados de salinidade e sólidos totais dissolvidos. De acordo com Campos (2000) e Botelho (1999), dentre os parâmetros da qualidade da água para a utilização em irrigação, têm-se três graus de restrição para o uso da água, em função da condutividade, dos STD e da salinidade:

- 4- classe de salinidade C1, com nenhum grau de restrição ao uso, com $CE < 0,7 \text{ dS.m}^{-1}$ e $STD < 450 \text{ mg.L}^{-1}$;
- 5- classe de salinidade C2: grau de restrição de leve a moderado, com CE de $0,7$ a $3,0 \text{ dS.m}^{-1}$ e STD de 450 a 2.000 mg.L^{-1} ;
- 6- classe de salinidade C3: de grau de restrição severo, com $CE > 3,0 \text{ dS.m}^{-1}$ e $STD > 2.000 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pelos resultados apresentados para o efluente final no sistema, em E-LAF, a classificação de salinidade das ARC tratadas variaram de C1 a C3, quanto à restrição ao seu uso em irrigação. Valores elevados de salinidade nas ARC podem causar danos aos solos e às plantas. Os problemas com o solo estão relacionados com o aumento de salinidade no mesmo, causando a dispersão das suas partículas, em decorrência da presença de quantidades elevadas de sódio, alterando as suas características naturais. Com relação às plantas, têm-se os problemas de toxicidade causados pelos cloretos, sódio e boro em excesso, ocasionado necroses e queimaduras nos tecidos vegetais e os problemas de diminuição da absorção e do transporte de água na planta, devido ao aumento de salinidade na zona radicular das mesmas, provocando, assim, a diminuição do rendimento das culturas.

Os teores elevados de compostos fenólicos no A-UASB demonstram a possibilidade de interferência na eficiência do processo de remoção da matéria orgânica das ARC e de produção de biogás, uma vez que estes compostos são considerados tóxicos aos microrganismos anaeróbios.

As variações da DQO e DBO₅ no período completo podem ser vistas nas Figuras 16, 17, 18 e 19, nas quais se constata claramente o aumento gradativo nas concentrações das mesmas.

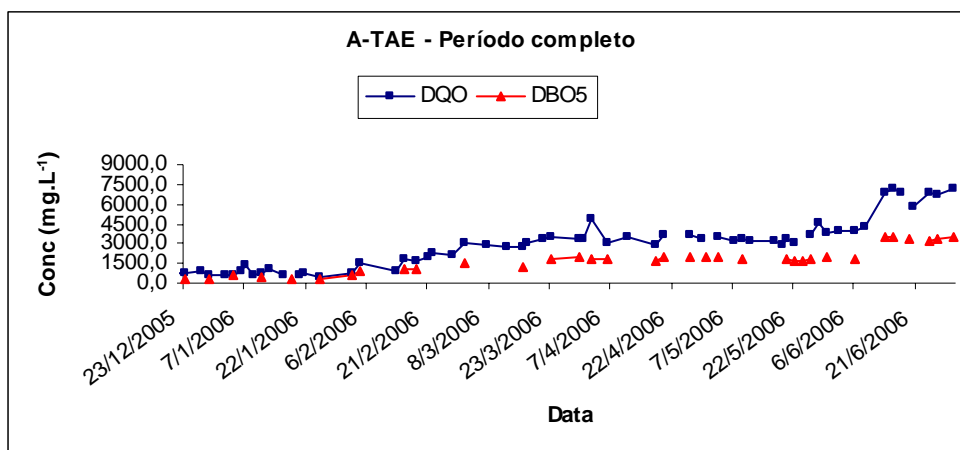


FIGURA 16 DQO e DBO₅ A-TAE

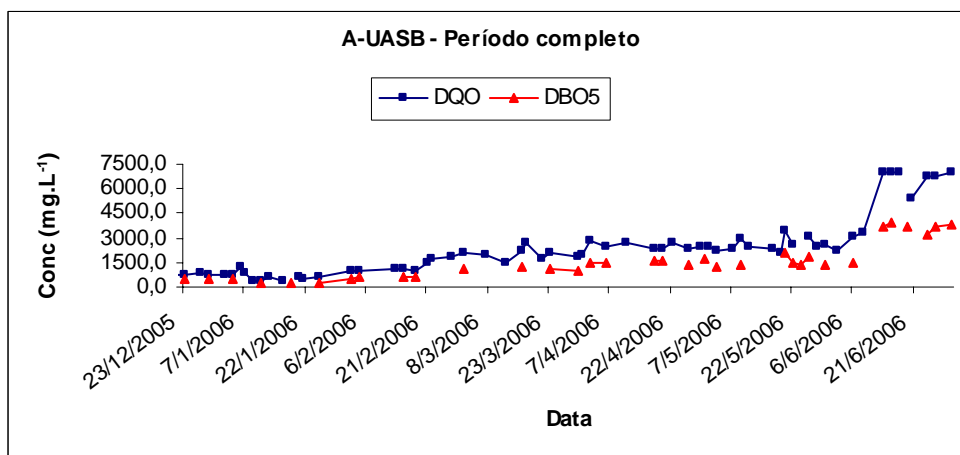


FIGURA 17 DQO e DBO₅ A-UASB

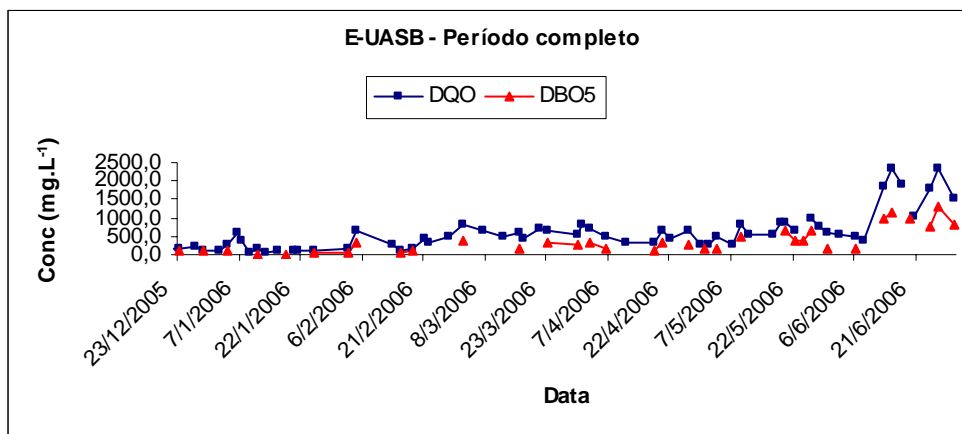


FIGURA 18 DQO e DBO₅ E-UASB

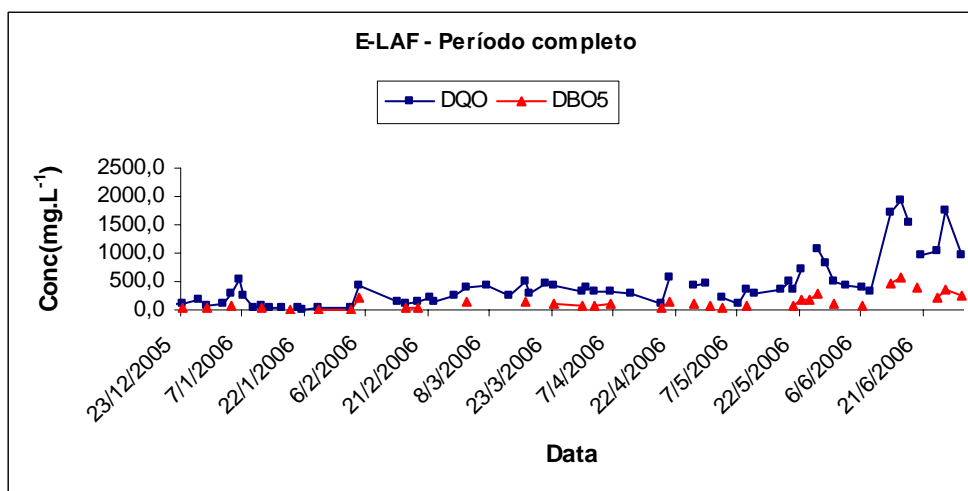


FIGURA 19 DQO e DBO₅ E-LAF

As variações do pH para o A-UASB e E-UASB podem ser vistas na Figura 20. Observa-se a queda brusca do pH no período de 12/04/06 a 22/05/06.

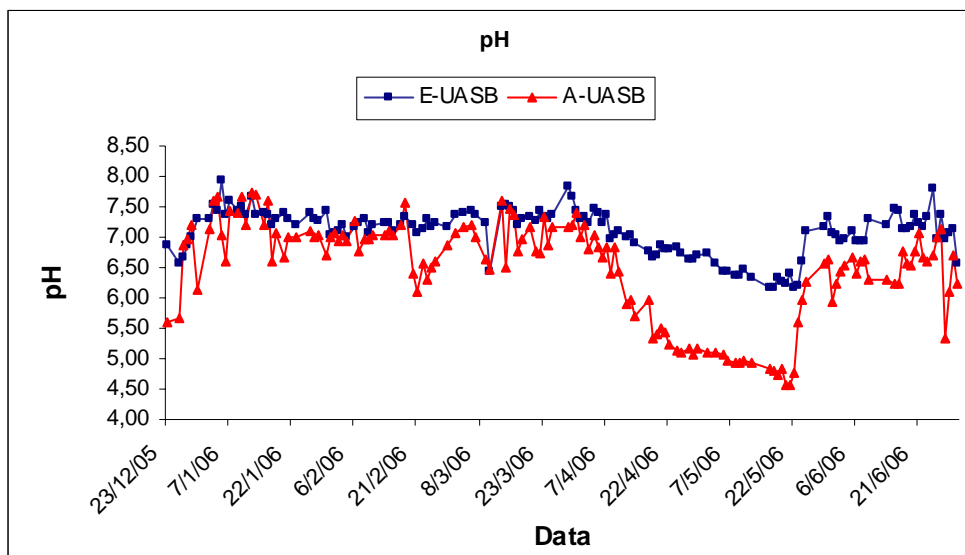


FIGURA 20 pH A-UASB e E-UASB

A queda brusca do pH foi devido à não adição de NaOH no efluente, nos períodos mencionados anteriormente. Verificam-se valores de pH no A-UASB abaixo do mínimo recomendado, que é de 6,0 para as bactérias metanogênicas, interferindo negativamente na produção de biogás no reator.

A temperatura das ARC na entrada do reator UASB foi controlada pela passagem do efluente pelo trocador de calor com serpentina, procurando-se manter a temperatura na faixa mesofílica, que é de 20°C a 45°C. As variações da temperatura para o A-UASB e E-UASB podem ser vistas no Figura 21. A amplitude total (A) observada durante todo o período foi de 8,9°C. Este alto valor da amplitude deve-se às diferenças obtidas no inverno e no verão, pois não houve alteração no termostato do trocador de calor.

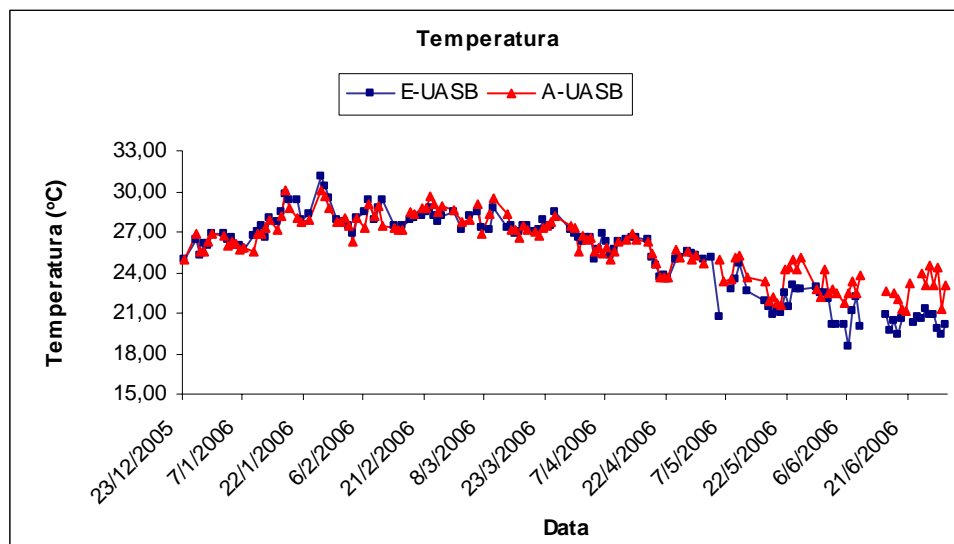


FIGURA 21 Temperatura A-UASB e E-UASB

5.4 Resultados das análises químicas e físico-químicas nos períodos e subperíodos

Os resultados médios de DQO e da eficiência de sua remoção, em cada período, podem ser vistos nas Tabelas 10 e 11.

TABELA 10 DQO média nos períodos

Período	A-TAE (mg.L ⁻¹)	A-UASB (mg.L ⁻¹)	E-UASB (mg.L ⁻¹)	E-LAF (mg.L ⁻¹)
I	727,0	658,3	173,1	111,8
II	1469,3	1077,0	194,4	123,0
III	2696,7	1901,4	545,3	324,2
IV	3493,9	2353,3	557,4	339,1
V	3630,1	2689,7	654,7	522,7
VI	5918,8	5624,8	1420,5	1120,0

TABELA 11 Eficiências médias de remoção da DQO nos períodos

Período	TAE (%)	UASB (%)	LAF (%)	Sistema (%)
I	0,45	79,16	75,02	94,97
II	19,80	82,06	32,27	90,74
III	28,65	70,67	41,68	88,20
IV	33,02	79,83	35,88	90,71
V	27,77	74,91	20,53	85,04
VI	7,48	76,12	19,83	82,06

Os resultados médios de DBO₅ e da eficiência de sua remoção em cada período podem ser vistos nas Tabelas 12 e 13.

TABELA 12 DBO₅ média nos períodos

Período	A-TAE (mg.L ⁻¹)	A-UASB (mg.L ⁻¹)	E-UASB (mg.L ⁻¹)	E-LAF (mg.L ⁻¹)
I	405,3	379,3	52,8	31,0
II	1049,0	611,7	164,3	101,7
III	1341,0	1162,5	263,4	141,8
IV	1884,0	1399,9	239,9	88,4
V	1800,3	1524,8	378,5	142,6
VI	3414,7	3689,7	1004,8	379,5

TABELA 13 Eficiências médias de remoção da DBO₅ nos períodos

Período	TAE (%)	UASB (%)	LAF (%)	Sistema (%)
I	3,34	87,12	41,75	92,38
II	41,21	72,57	37,41	83,01
III	11,95	77,25	30,48	87,81
IV	25,42	81,68	61,29	93,40
V	14,02	75,78	64,21	91,76
VI	-7,99	72,81	62,59	89,82

O aumento da DQO e da DBO₅ média nos períodos está relacionado com o aumento das mesmas no A-ATAE. A variação das eficiências médias de remoção da DQO e da DBO₅ está relacionada com os aumentos das cargas e com a diminuição do TDH.

A diminuição da eficiência de remoção da DQO e da DBO₅ no TAE está relacionada com o aumento da concentração do afluente no mesmo.

As eficiências médias de remoção da DQO e da DBO₅ no reator UASB podem ser consideradas boas, mantendo-se acima dos 70% e parecidas com os valores obtidos em trabalhos desenvolvidos por outros pesquisadores na UFLA, no tratamento das ARC em sistema parecido com este que foi utilizado. Silva & Campos (2005) obtiveram 78% e 70% de eficiência média de remoção da DQO e da DBO₅, respectivamente, com um TDH médio de 69 horas. Saleh (2004) obteve 78 % de eficiência média de remoção da DQO, com um TDH variando de 76 a 20 h. Campos et al. (2002) obtiveram 80% e 81% de eficiência na remoção da DQO, com TDH de 40 e 80 horas, respectivamente. Campos et al (2055a), tratando águas residuárias da suinocultura em sistema parecido, com TDH médio de 30 horas, obtiveram eficiências de remoção da DQO no UASB, variando de 57% a 98%.

Na LAF, ocorreu o aumento da eficiência de remoção da DBO₅ e a diminuição da eficiência da DQO, demonstrando que, após a ARC ter passado pelo tratamento no UASB, a relação DQO/DBO₅ tornava-se maior e a proporção da fração não biodegradável tornava-se maior do que a fração biodegradável.

Nas Figuras 22 e 23 observa-se o aumento das concentrações da DQO e DBO₅ média nos períodos e, na Figura 24, vê-se claramente a correlação linear simples da DQO com a DBO₅, em que o aumento de uma ocasiona o aumento de outra.

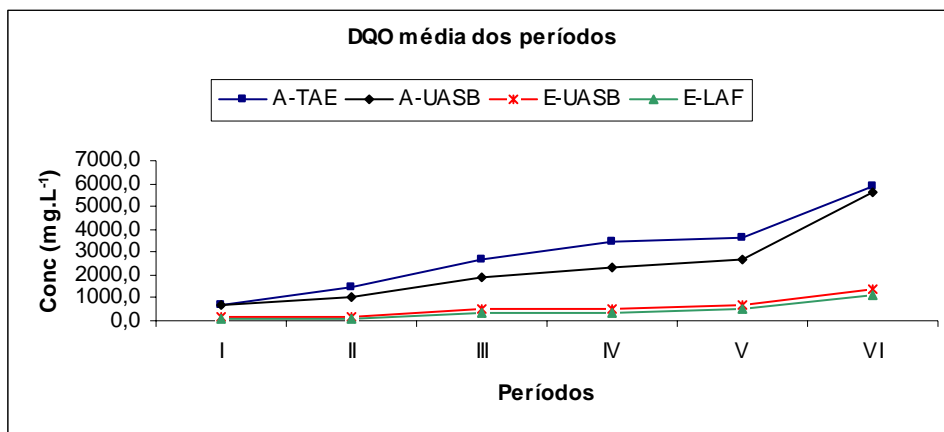


FIGURA 22 DQO média nos períodos

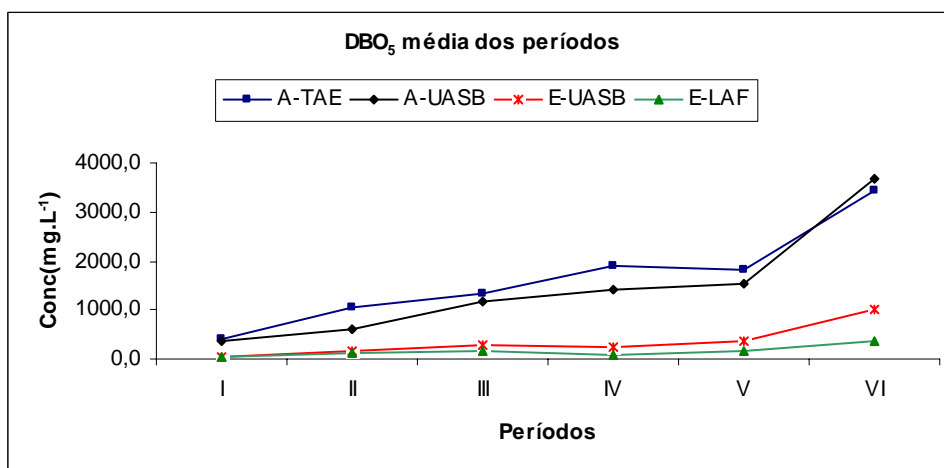


FIGURA 23 DBO₅ média nos períodos

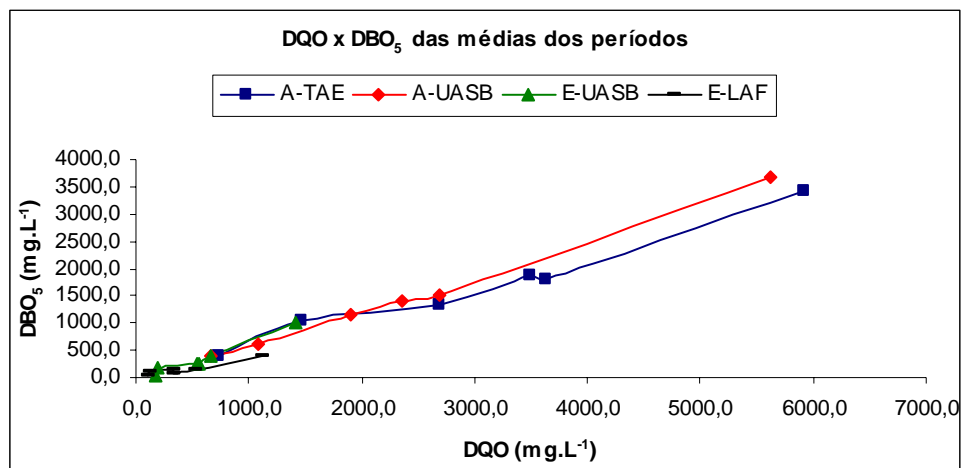


FIGURA 24 DBO₅ x DQO média nos períodos

Os dados relativos à temperatura média nos períodos podem ser vistos na Tabela 14. Observa-se que houve abaixamento gradual no decorrer do experimento, em função da variação da temperatura ambiente no verão e no inverno. Apesar disso, os valores permaneceram dentro da faixa mesofílica.

TABELA 14 Temperatura média nos períodos

Período	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	27,15	27,21	27,44	27,72
II	27,74	27,95	28,16	28,40
III	26,97	28,03	27,74	27,94
IV	24,91	25,40	25,33	25,80
V	20,58	23,27	21,73	21,82
VI	18,15	22,77	20,35	20,30

A condutividade elétrica, os sólidos totais dissolvidos e a salinidade nos períodos podem ser vistos nas Tabelas 15, 16 e 17.

TABELA 15 Condutividade elétrica média (dS.m⁻¹) nos períodos

Período	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	0,852	0,897	0,990	0,879
II	0,908	0,938	0,990	0,946
III	1,907	1,956	2,119	2,029
IV	1,554	1,516	1,743	1,775
V	1,595	1,612	1,811	1,745
VI	1,982	2,923	3,216	3,201

TABELA 16 Sólidos totais dissolvidos médios (mg.L⁻¹) nos períodos

Período	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	664,66	703,56	772,59	685,63
II	708,55	731,73	771,73	737,64
III	1492,19	1527,38	1651,23	1574,17
IV	1214,70	1181,89	1379,96	1399,75
V	1244,46	1268,96	1416,04	1309,38
VI	1553,13	2288,93	2508,59	2497,65

TABELA 17 Salinidade média (%) nos períodos

Período	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	0,18	0,21	0,27	0,21
II	0,22	0,24	0,27	0,26
III	0,81	0,85	0,93	0,88
IV	0,61	0,58	0,71	0,75
V	0,64	0,64	0,75	0,71
VI	0,83	1,40	1,56	1,56

Os valores mais baixos nos períodos IV e V devem-se à não adição de NaOH no efluente. Pelos resultados médios nos períodos, tem-se a classificação das ARC quanto à salinidade, dentro das classes C2 e C3, demonstrando restrição quanto ao seu uso na irrigação.

Os coeficientes de correlação simples (r) da CE/STD e da CE/salinidade apresentaram o valor de 0,999 para todos os pontos analisados, demonstrando a correlação linear positiva entre estes parâmetros.

Os valores de pH médio nos períodos e subperíodos podem ser vistos na Tabela 18.

TABELA 18 pH médio nos períodos e subperíodos

Períodos e subperíodos	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	7,09	7,02	7,27	7,96
II	6,99	7,08	7,19	7,77
III	7,11	6,83	7,26	8,17
IV-A	6,87	6,93	7,34	8,23
IV-B	5,20	5,37	6,73	7,48
V-A	4,67	4,79	6,29	7,01
V-B	7,02	6,30	6,97	7,28
VI-A	6,73	6,50	7,34	7,87
VI-B	4,91	6,59	7,19	7,33

Os valores baixos de pH, nos períodos IV-B e V-A, no A-TAE e A-UASB, devem-se à não adição de NaOH na ARC. Valores de pH abaixo de 6,0 podem inibir a atividade das bactérias metanogênicas, interferindo negativamente na produção de metano. Quando não se adiciona o NaOH na ARC, ocorre o abaixamento do pH, pelo aumento da concentração hidrogeniônica no meio, proveniente da formação dos ácidos graxos voláteis, como os ácidos acético, propiônico, fórmico e butírico e da dissolução do dióxido de carbono no meio, produzindo ácido carbônico e da produção do ácido sulfídrico. Quando se adiciona o NaOH, ocorre a neutralização dos ácidos, com o conseqüente aumento do pH no meio, favorecendo a ação das bactérias metanogênicas.

Com relação à formação de gás sulfídrico no meio, tem-se que, na faixa de pH entre 7 e 14, predomina a forma ionizada do hidrogenossulfeto (HS^-), que é menos tóxica em relação à forma H_2S . Nos períodos com o pH menor do que 7,0, há predominância do H_2S .

A acidez média nos períodos e subperíodos pode ser vista na Tabela 19 e na Figura 25.

TABELA 19 Acidez média nos períodos e subperíodos

Períodos e subperíodos	A-TAE (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	A-UASB (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	E-UASB (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	E-LAF (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)
I	48,31	40,86	46,31	27,10
II	61,43	40,61	34,66	24,25
III	105,95	102,97	74,71	59,09
IV-A	155,69	118,01	76,36	30,74
IV-B	262,69	209,14	92,13	28,66
V-A	238,79	248,71	113,84	32,53
V-B	137,45	101,75	50,18	44,23
VI-A	192,19	168,39	49,39	34,51
VI-B	373,71	154,55	100,01	99,02

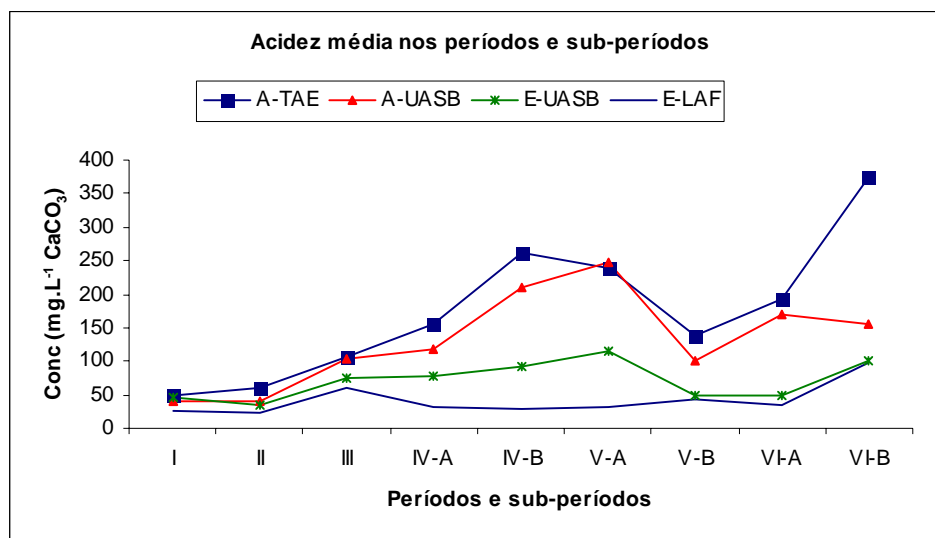


FIGURA 25 Acidez média nos períodos e subperíodos

O aumento gradativo da acidez deve-se ao aumento das concentrações do afluente. O aumento abrupto, nos períodos IV-B e V-A, é atribuído à não adição de NaOH no período e o abaixamento da acidez nos períodos V-B e VI-A ao retorno da adição de NaOH.

A alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) média nos períodos e subperíodos podem ser vistas nas

Tabelas 20, 21, 22 e 23. O aumento gradativo da alcalinidade entre períodos com adição de NaOH deve-se ao aumento da concentração do efluente e a diminuição abrupta à não adição de NaOH no período.

TABELA 20 Alcalinidade média nos períodos e subperíodos A-TAE

Período e subperíodo	AP	AI	AT	AI/AP
I	146,61	194,65	341,26	1,8
II	96,03	231,01	327,04	2,5
III	227,86	549,25	777,11	2,9
IV-A	312,08	501,54	813,62	1,7
IV-B	0,00	395,09	395,09	∞
V-A	50,31	251,33	301,64	2,4
V-B	227,59	603,23	830,82	2,8
VI-A	283,39	794,33	1077,72	2,9
VI-B	0,00	365,10	365,10	∞

TABELA 21 Alcalinidade média nos períodos e subperíodos A-UASB

Período e subperíodo	AP	AI	AT	AI/AP
I	156,48	193,11	349,58	1,7
II	150,84	283,39	434,22	2,4
III	241,68	514,66	756,33	2,5
IV-A	431,30	485,87	917,17	1,3
IV-B	0,00	492,16	492,16	∞
V-A	36,47	308,88	345,35	3,8
V-B	175,31	576,86	752,17	3,6
VI-A	340,07	917,35	1257,42	2,7
VI-B	356,03	1005,11	1361,15	3,8

TABELA 22 Alcalinidade média nos períodos e subperíodos E-UASB

Período e subperíodo	AP	AI	AT	AI/AP
I	281,12	174,68	455,81	0,7
II	349,69	172,32	522,01	0,5
III	661,09	320,73	981,83	0,5
IV-A	752,16	321,04	1073,20	0,4
IV-B	604,88	286,98	891,86	0,5
V-A	317,88	256,16	574,04	1,2
V-B	460,89	315,44	776,34	0,7
VI-A	1048,76	366,39	1415,15	0,4
VI-B	922,67	675,00	1597,67	0,8

TABELA 23 Alcalinidade média nos períodos e subperíodos E-LAF

Período e subperíodo	AP	AI	AT	AI/AP
I	247,05	140,67	387,71	0,6
II	336,11	150,50	486,60	0,5
III	665,62	284,68	950,30	0,4
IV-A	800,61	268,08	1068,69	0,3
IV-B	688,63	215,04	903,66	0,3
V-A	391,25	241,88	633,14	0,7
V-B	706,94	285,57	992,50	0,4
VI-A	1023,72	405,49	1429,21	0,4
VI-B	960,89	554,32	1515,22	0,6

A relação AI/AP no A-UASB variou de 1,3 a ∞ , mostrando-se bem diferente do valor 0,3 citado por Chernicharo (1997). No A-UASB, a AI, que é atribuída aos AGV, mostrou-se maior do que a AP, que é decorrente dos bicarbonatos. No E-UASB, a AP mostrou-se maior do que a AI. Em decorrência deste fato, obtiveram-se valores de pH mais elevados no E-UASB do que no A-UASB, conforme apresentado anteriormente na Tabela 18.

Os coeficientes de correlação simples (r): para a alcalinidade total (AT) A-TAE/A-UASB, A-UASB/E-UASB e E-UASB/E-LAF foram de 0,562, 0,961

e 0,974, respectivamente. Para a alcalinidade parcial (AP), 0,598, 0,709 e 0,950 e para a alcalinidade intermediária (AI), 0,648, 0,879 e 0,961, respectivamente.

As Figuras 26 e 27 mostram a variação no A-UASB e no E-UASB, em que se pode constatar o abaixamento da alcalinidade nos períodos nos quais não houve adição de NaOH.

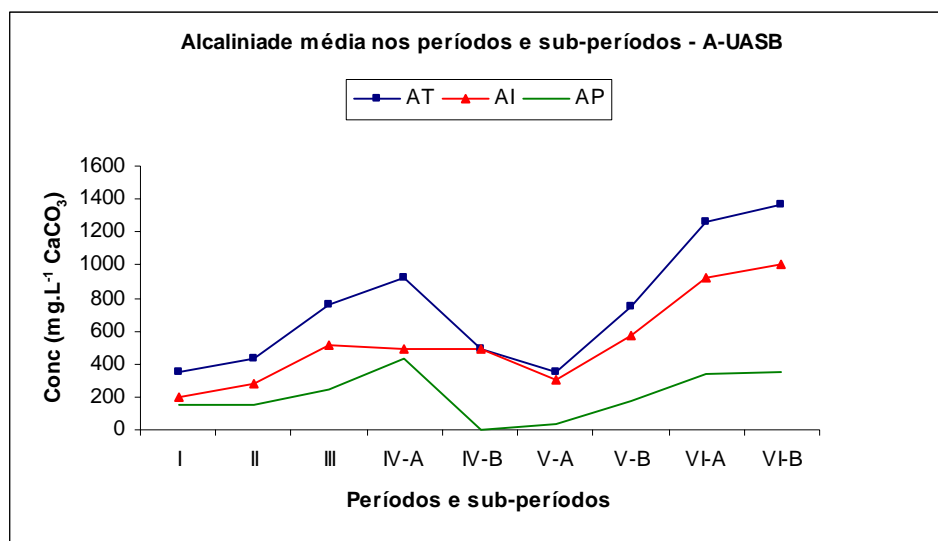


FIGURA 26 Alcalinidade média nos períodos e subperíodos A-UASB

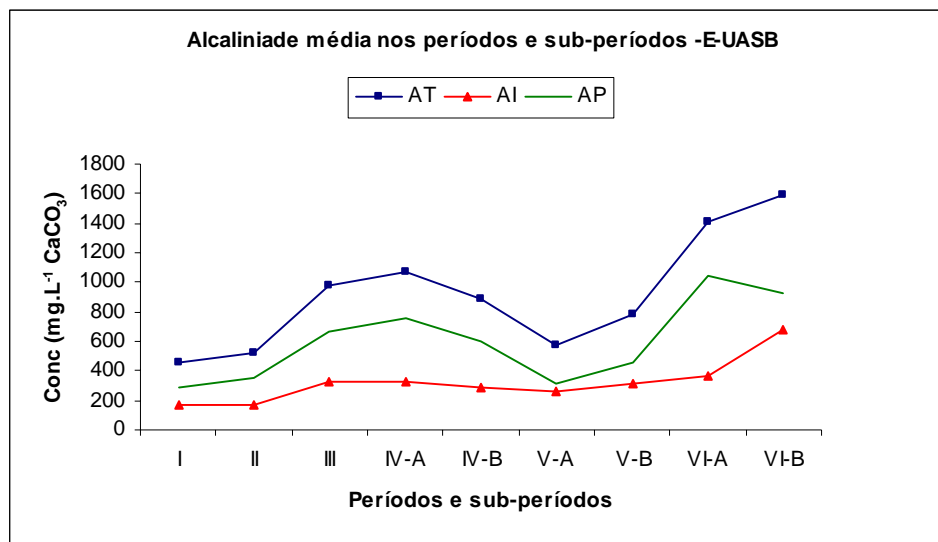


FIGURA 27 Alcalinidade média nos períodos e subperíodos E-UASB

Os resultados das análises de fósforo total e as eficiências de sua remoção nos períodos e subperíodos podem ser vistos nas Tabelas 24 e 25.

TABELA 24 Fósforo total médio (mg.L⁻¹) nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	66,33	38,00	32,50	27,83
II	198,17	141,00	55,67	36,83
III	427,67	129,67	144,17	91,83
IV-A	722,17	186,17	156,83	196,83
IV-B	570,50	208,17	247,92	328,92
V-A	516,50	351,17	220,67	181,83
V-B	116,50	128,00	122,67	145,67
VI-A	181,33	162,50	118,00	125,33
VI-B	190,67	163,33	108,67	83,00

TABELA 25 Eficiências médias de remoção do fósforo total nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	TAE	UASB	LAF	Sistema
I	42,71	14,47	14,36	58,04
II	28,85	60,52	33,83	81,41
III	69,68	-11,18	36,30	78,53
IV-A	74,22	15,76	-25,50	72,74
IV-B	57,42	-19,03	-34,25	28,53
V-A	32,01	37,16	17,60	64,80
V-B	-9,87	4,17	-18,75	-25,04
VI-A	10,39	27,38	-6,21	30,88
VI-B	14,34	33,47	23,62	56,47

Os valores crescentes no A-ATAE estão relacionados ao aumento das concentrações do afluente. Os valores decrescentes a partir do período V-B podem estar relacionados ao aumento da atividade microbiana no TAE, em decorrência do acúmulo de lodo no mesmo, sendo utilizado pelas bactérias nele presentes. As eficiências de remoção do fósforo, tanto no UASB quanto no sistema, mostraram-se bem melhores do que as eficiências obtidas por Silva & Campos (2005), que foram de 0%. Pode-se observar que a maior remoção do fósforo acontece no TAE, provavelmente relacionada com a atividade mais intensa das bactérias hidrolíticas e acidogênicas presentes no TAE do que com relação à biomassa do reator UASB. Com relação ao sistema todo, os resultados podem ser considerados bons, pois o valor médio de referência de remoção de fósforo em tratamentos secundários é de 25%. No entanto, valores elevados de fósforo em despejos lançados nos cursos de água podem causar o fenômeno da eutrofização, que é o crescimento excessivo de algas no meio aquático.

Os resultados das análises de nitrogênio NTK e as eficiências de sua remoção nos períodos e subperíodos podem ser vistos nas Tabelas 26 e 27.

TABELA 26 Nitrogênio NTK médio (mg.L⁻¹)
nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	30,43	25,68	23,37	19,02
II	24,66	35,51	23,22	12,22
III	12,23	15,37	16,24	8,93
IV-A	21,13	19,27	22,64	8,54
IV-B	21,61	23,43	15,82	12,29
V-A	18,87	19,00	19,15	18,82
V-B	18,41	18,43	18,08	18,37
VI-A	*	*	*	*
VI-B	29,09	14,52	12,58	14,00

* Não houve análises neste subperíodo.

TABELA 27 Eficiências médias de remoção do
nitrogênio NTK nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	TAE	UASB	LAF	Sistema
I	15,63	8,97	18,62	37,51
II	-44,02	34,61	47,39	50,46
III	-25,69	-5,69	45,01	26,95
IV-A	8,86	-23,35	62,27	59,57
IV-B	-1,70	32,51	22,32	46,68
V-A	-0,66	-0,79	1,73	0,29
V-B	-0,08	1,89	-1,60	0,25
VI-A	*	*	*	*
VI-B	50,07	13,37	-11,26	51,88

* Não houve análises neste subperíodo.

Os valores de nitrogênio mostraram-se próximos durante todo o experimento. As melhores eficiências de remoção foram observadas na LAF. nos primeiros períodos, em que a presença de oxigênio livre favoreceu a nitrificação, ocorrendo a oxidação da amônia (NH₃) em nitrito (NO₂⁻) e deste em nitrato (NO₃⁻). Posteriormente, pode ter ocorrido a desnitrificação, com a redução do nitrato em nitrogênio gasoso (N₂), perdido para a atmosfera. Valores baixos de nitrogênio contribuem para a depressão da alcalinidade no meio, pois não há a formação do bicarbonato de amônia, que é um dos responsáveis pela

alcalinidade parcial. Silva & Campos (2005) obtiveram eficiência de remoção de nitrogênio nos valores de 0% no UASB e de 65% no sistema.

A relação DQO:N:P média nos períodos para o ponto A-UASB pode ser vista na Tabela 28.

TABELA 28 Relação DQO:N:P no A-UASB

Período	DQO:N:P
I	17:0,68:1
II	8:0,25:1
III	15:0,12:1
IV	12:0,10:1
V	11:0,08:1
VI	35:0,09:1

Segundo Chernicharo (1997), a relação ideal para DQO: N: P, na degradação de carboidratos, é de 350:5:1. Os baixos valores para a DQO e nitrogênio na relação ocasionarão variações na produção de metano no processo. De acordo com Antunes (1981) e Silva (1981), se a concentração de carbono é maior do que a de nitrogênio, o nitrogênio é utilizado primeiro e a digestão torna-se lenta. Se a concentração de carbono é menor do que a de nitrogênio, o carbono é consumido totalmente e a digestão sofre uma paralisação.

Os resultados das análises dos compostos fenólicos e as eficiências de sua remoção nos períodos e subperíodos podem ser vistos nas Tabelas 29 e 30. Os valores dos compostos fenólicos no TAE mostraram uma tendência crescente, relacionada com o aumento da concentração do afluente. No reator UASB, obtiveram-se as melhores eficiências de remoção. As menores eficiências do período IV podem estar relacionadas com o aumento da concentração do afluente, da vazão e das cargas no reator e com o abaixamento da temperatura ambiente, em decorrência do outono. O sistema apresentou valores consideráveis na eficiência de remoção. De acordo com a Resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) o limite máximo permitido de fenol para o

TABELA 29 Compostos fenólicos médios (mg.L⁻¹) nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	A-TAE	A-UASB	E-UASB	E-LAF
I	44,42	50,54	24,60	13,32
II	69,40	81,41	33,94	26,51
III	106,89	73,74	50,42	53,42
IV-A	150,05	84,55	77,37	62,25
IV-B	43,29	49,78	51,21	54,81
V-A	114,18	158,86	104,56	108,48
V-B	98,20	100,81	58,20	59,23
VI-A	*	*	*	*
VI-B	348,74	381,80	128,84	93,70

* Não houve análises neste subperíodo.

TABELA 30 Eficiências médias de remoção dos compostos fenólicos nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	TAE	UASB	LAF	Sistema
I	-7,77	42,27	45,06	67,12
II	-17,30	58,31	21,89	61,80
III	30,27	32,07	-10,16	46,47
IV-A	43,65	8,49	19,54	58,51
IV-B	-15,00	-2,88	22,04	7,78
V-A	-39,13	34,18	-3,75	4,99
V-B	-10,35	46,61	1,78	45,51
VI-A	*	*	*	*
VI-B	-9,53	66,21	27,75	72,98

* Não houve análises neste subperíodo.

lançamento de despejos é de 0,5 mg.L⁻¹, mas como a análise foi de compostos fenólicos e não apenas do fenol, não podemos comparar o resultado com a legislação.

De acordo com Lincoln & Zeiger (2004), os compostos fenólicos são produtos secundários do metabolismo vegetal e compreendem um grupo quimicamente heterogêneo. Os principais subgrupos são os fenilpropanóis simples (como os ácidos caféico e ferúlico), as cumarinas (como a umbeliferona e o psoraleno), os derivados do ácido benzóico (como a vanilina e o ácido

salicílico), os flavonóides (antocianinas, flavonas, flavonóis e isoflavonas), a lignina e os taninos (condensados e hidrolisáveis). Os compostos fenólicos desempenham diversas funções nos vegetais, tais como suporte mecânico, atrativos de polinizadores e dispersadores de frutos (pela coloração e pelo odor), proteção contra radiação ultravioleta, defesa contra herbívoros e patógenos (fungos e bactérias) e efeito alelopático, pela capacidade de atuar na redução do crescimento de plantas competidoras adjacentes. Estudos têm demonstrado que o ácido caféico e o ácido ferúlico têm efeito alelopático e que as cumarinas e os isoflavonóides são antifúngicos e antimicrobianos. Speece (1996) cita que concentrações elevadas de compostos fenólicos em efluentes podem interferir no tratamento anaeróbio destes, em decorrência da sua ação tóxica às bactérias e demais microrganismos presentes.

Os resultados das análises de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis nos períodos podem ser vistos nas Tabelas 31 e 32.

TABELA 31 Sólidos médios (mg.L^{-1}) nos períodos no A-TAE e A-UASB

Período	A-TAE			A-UASB		
	ST	STF	STV	ST	STF	STV
I	1217,31	449,64	767,66	1041,87	431,06	610,81
II	2285,33	778,67	1506,67	1805,00	691,82	1113,18
III	3634,62	1122,55	2512,08	3240,57	1702,73	1537,83
IV	3837,93	941,24	2896,69	2519,68	850,51	1669,17
V	5295,83	1140,00	4155,83	7582,50	1424,17	6158,33
VI	5822,22	1734,81	4087,41	9357,41	2438,89	6918,52

Os maiores valores de STV em relação aos STF no A-TAE e no A-UASB demonstram a maior proporção de compostos orgânicos em relação aos compostos inorgânicos no afluente. No E-UASB e no E-LAF, a proporção se inverte, ficando os STF maiores do que os STV, em decorrência do consumo dos STV nos processos de digestão anaeróbia ocorridos no TAE e no UASB.

TABELA 32 Sólidos médios (mg.L⁻¹) nos períodos no E-UASB e E-LAF

Período	E-UASB			E-LAF		
	ST	STF	STV	ST	STF	STV
I	753,82	434,10	319,72	624,21	378,40	245,81
II	967,01	581,48	385,53	848,14	573,74	274,40
III	2147,64	1230,38	917,26	1688,02	1280,09	407,93
IV	1408,57	678,11	730,45	1348,50	800,71	547,79
V	1998,33	1031,67	966,67	2525,83	1068,33	1457,50
VI	3517,22	1895,19	1622,04	3766,11	2172,41	1593,70

Os resultados das eficiências de remoção de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis nos períodos podem ser vistos nas Tabelas 33 e 34.

TABELA 33 Eficiência (%) de remoção dos sólidos nos períodos no TAE e no UASB

Período	TAE			UASB		
	ST	STF	STV	ST	STF	STV
I	15,11	3,09	20,48	26,99	-1,60	46,79
II	21,02	11,15	26,12	46,43	15,95	65,37
III	8,12	-49,64	27,66	33,41	19,80	40,65
IV	21,35	7,50	23,81	43,22	17,02	55,63
V	-43,00	-24,80	-49,89	67,92	26,92	78,76
VI	-58,38	-44,53	-65,55	60,32	21,24	75,60

TABELA 34 Eficiência (%) de remoção dos sólidos nos períodos na LAF e no sistema

Período	LAF			Sistema		
	ST	STF	STV	ST	STF	STV
I	14,86	9,25	22,04	47,70	9,29	67,25
II	12,29	1,33	28,83	62,89	26,32	81,79
III	20,01	-3,81	50,63	50,30	-13,72	80,28
IV	3,60	-18,09	23,62	59,27	11,37	76,19
V	-25,64	-4,10	-47,58	52,27	3,80	65,19
VI	-6,71	-12,76	-1,03	33,82	-30,99	60,21

As melhores eficiências foram obtidas no reator UASB, demonstrando ter esta unidade boa eficiência na remoção dos sólidos. Os valores obtidos na

remoção dos ST foram maiores do que os obtidos por Silva & Campos (2005), que foram de 22% no UASB e 51% no sistema. Campos et al. (2002) obtiveram eficiências de 52%, 17% e 62% na remoção dos ST, STF e STV no reator UASB, para um TDH de 80 horas e de 45%, 17% e 51%, com um TDH de 40 horas. Campos et al. (2005a), tratando águas residuárias da suinocultura em sistema parecido, com TDH médio de 30 horas, obtiveram eficiências de remoção dos ST, STF e STV no UASB, variando de 7% a 84%, de 0% a 85% e de 16% a 99%, respectivamente.

Os valores para o oxigênio dissolvido (OD) na LAF podem ser vistos na Tabela 35. A partir do V período, não foi mais detectado oxigênio, devido ao aumento da densidade do lodo na lagoa, provocando o entupimento dos dispersores de ar.

TABELA 35 OD médio na LAF nos períodos

Período	Oxigênio dissolvido-OD (mg.L ⁻¹)
I	2,2
II	2,3
III	1,8
IV	1,2
V	0,0
VI	0,0

A ausência de OD na LAF nos períodos V e VI contribuiu para a redução da eficiência de remoção no nitrogênio na LAF, conforme Tabela 27 apresentada anteriormente.

Os resultados das análises do perfil do lodo no reator UASB podem ser vistos na Tabela 36 e a variação pode ser vista na Figura 28.

TABELA 36 Perfil dos sólidos (mg.L^{-1}) no reator UASB nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	ST	STF	STV
I	25.605	12.279	13.327
II	26.669	11.312	15.356
III	40.446	18.944	21.502
IV-A	26.729	10.646	16.083
IV-B	32.467	10.600	21.777
V-A	48.927	14.952	33.975
V-B	44.228	12.971	31.257
VI-A	*	*	*
VI-B	50.021	12.863	37.157

* Não houve análise neste subperíodo

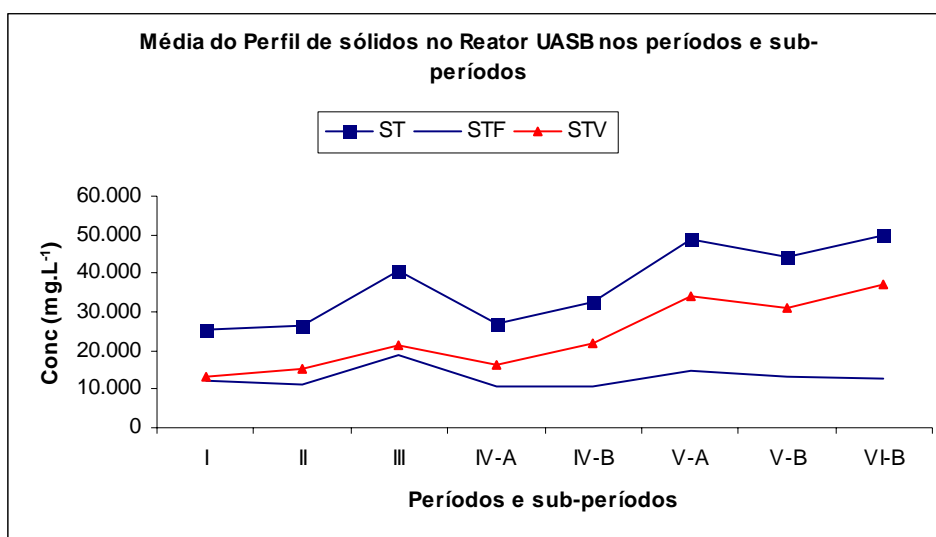


FIGURA 28 Média do perfil de sólidos no reator UASB

O coeficiente de correlação simples (r) para ST/STF foi de 0,514 e, para ST/STV, foi de 0,966, demonstrando que o aumento do ST está mais em função do aumento dos STV do que dos STF. O aumento dos sólidos no decorrer do experimento, na fração de STV, evidencia o crescimento da biomassa no reator,

fato este que é extremamente importante para o processo de digestão anaeróbia e para a produção de biogás. Os valores de ST acima de 40.000 mg.L⁻¹ são considerados ideais para o tratamento de esgotos domésticos, de acordo com Chernicharo (1997). As variações verificadas estão relacionadas com as variações de vazões e de cargas, provocando a varredura de sólidos na biomassa do reator.

Os valores máximos e mínimos das eficiências de remoção de componentes durante o experimento podem ser vistos na Tabela 37.

TABELA 37 Eficiências (%) do processo

Poluente	TAE	UASB	LAF	Sistema
DQO	-29 a 51	33 a 93	-76 a 89	47 a 98
DBO ₅	-41 a 55	45 a 95	-6 a 88	65 a 98
ST	-138 a 54	23 a 82	-58 a 32	7 a 77
STF	-96 a 20	-6 a 42	-43 a 28	-74 a 35
STV	-160 a 63	24 a 90	-90 a 67	42 a 89
NTK	-44 a 28	-51 a 35	-2 a 62	0 a 60
Fósforo total	-10 a 74	-24 a 61	-61 a 36	-25 a 81
Compostos fenólicos	-39 a 44	-3 a 70	-62 a 57	5 a 78

Os valores negativos para as eficiências são devidos às ocorrências de varreduras no sistema, decorrentes do aumento de cargas e da velocidade do afluente.

6 CONCLUSÕES

- As ARC concentradas do café em coco revelaram possuir uma composição química próxima das ARC de café cereja;
- O seu elevado teor de carboidratos e o seu índice médio na relação DQO/DBO₅, no valor de 1,78 demonstram a sua biodegradabilidade e que o tipo de tratamento indicado é o biológico;
- Obtiveram-se resultados satisfatórios de velocidade linear (<2 m.h⁻¹) e carga hidráulica (<5 m³.m⁻³.d⁻¹), evitando-se, assim, varreduras no reator;
- A carga orgânica volumétrica ultrapassou 15 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, mas não afetou a eficiência do reator UASB;
- O perfil de lodo no reator apresentou valores ST de 22.296 a 55.895 mg.L⁻¹ e de STV de 11.853 a 41.509 mg.L⁻¹, demonstrando o crescimento gradativo da biomassa no reator, com boa adaptabilidade para este tipo de despejo;
- O sistema demonstrou que poderia ainda suportar maiores valores de CH, COV e velocidade linear, mas provavelmente, ocorreria redução da eficiência, caso fossem atingidos altos valores de COB;
- As eficiências de remoção da DQO, DBO₅, ST e STV, em todas as etapas do tratamento, revelaram valores satisfatórios, demonstrando ser este sistema uma opção viável no tratamento das ARC e na produção do biogás;
- Os melhores resultados de eficiência de remoção da DQO, DBO₅, STV e compostos fenólicos foram obtidos no UASB;
- A remoção da DBO₅ e os valores de pH se enquadraram nas normas da legislação ambiental, no entanto, a remoção da DQO não;
- As eficiências de remoção de STF, nitrogênio, fósforo e compostos fenólicos apresentaram valores médios e mostrando assim a necessidade de tratamentos complementares, para que se obtenha melhores eficiências de remoção.

- As eficiências de remoção dos compostos fenólicos demonstraram que as bactérias anaeróbias conseguem remover parte destes compostos, não prejudicando a eficiência global do tratamento;
- Os valores encontrados para as alcalinidades total, parcial e intermediária demonstraram que os resultados de eficiência de remoção da matéria orgânica podem ainda ser melhorados se estes valores fossem aumentados por meio da utilização de meios mais eficientes de adição do álcali, como, por exemplo, pela automatização;
- A relação AI/AP na entrada do reator UASB manteve-se sempre maior do 0,3 e a alcalinidade total sempre abaixo de 2.000 mg.L^{-1} , no entanto, o pH, na maior parte do tempo, esteve dentro da faixa limite (de 6,0 à 8,0), demonstrando que o valor 0,3 não serve como regra para este tipo de efluente;
- As ARC tratadas no sistema apresentaram altos valores de salinidade e sólidos totais dissolvidos, possuindo assim restrições para o seu uso direto na fertirrigação;
- Com relação à eficiência global de remoção da matéria orgânica, tanto no UASB quanto no sistema, os valores são considerados bons, próximos e até mesmo acima dos resultados obtidos por outros pesquisadores, demonstrando a possibilidade de uma boa capacidade de produção de biogás, com consideráveis concentrações de metano;
- No entanto, a produção de metano poderá ser comprometida, em decorrência da presença dos baixos valores da alcalinidade parcial, dos baixos valores na relação DQO:N:P, que variou de 8:0,25:1 à 35:0,09:1, sendo que o ideal é 350:5:1 e também pela presença dos altos valores dos compostos fenólicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 1998.

ANTUNES, A.J. **Apontamentos sobre Biogás**. Belo Horizonte: EMATER, 1981. 58p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of analysis**. Arlington: AOAC, 1990, 1230p.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola-3^a Edição**. Jaboticabal: FUNEP, 1995, 247p.

BOTELHO, C. G. **Qualidade da água para irrigação**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1999, 96p.

CAMPOS, C.M.M. et al. Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala laboratorial na remoção da carga orgânica de águas residuárias da suinocultura. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.29, n.2, p.330-399, mar/abr., 2005a.

CAMPOS, C.M.M. et al. Avaliação do potencial de produção de biogás e da eficiência de tratamento do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) alimentado com dejetos de suínos. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.29, n.4, p.848-856, jul/ago., 2005b.

CAMPOS, C.M.M. **Physical aspects affecting granulations in UASB Reactors**. 1990. 459p. Thesis (PhD)–University of Newcastle upon Tyne, Newcastle.

CAMPOS, C.M.M. **Qualidade da água para irrigação**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2000. v.2, 113p.

CAMPOS, C.M.M.; CARMO, A.C do; LUIZ, F.A.R. de. Impacto ambiental causado pela poluição hídrica proveniente do processamento úmido do café. **Revista Cafeicultura**, Patrocínio, v.1, n.4, nov. 2002.

CHERNICHARO, C.A. de L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1997. v.5, 246p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. Resolução nº 357, de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

CUSTÓDIO, T.N. **Curso de nivelamento em estatística**. Lavras: UFLA, 2005. 125p. Apostila.

FERREIRA, D.F. **Software Sisvar**: versão 4.6 (Build 63). Lavras: DEX/UFLA, 2003. Disponível em: <www.ufla.br>. Acesso em: 10 jun. 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, 3.ed. São Paulo: IAL, 1985. v.1.

LINCOLN, T. ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 720p.

McCREADY, P.M.; McCOMB, E. A. Extraction and determination of total pectic material. **Analytical Chemistry**, Washington, v.24, n.12, p.1.586-1.588, Dec.1952.

METCALF AND EDDY. **Waste water engineering: treatment, disposal and reuse**. 4.ed.rev. New York: McGraw – Hill, 2003. 1819p.

NELSON, N.A. A photometric adaptation of somogy method for determination of glicose. **Journal of Biological Chemistry**, v.153, p.375-380, 1944.

OSORIO, P. **Experiencias de la CVC en el tratamiento anaerobico de las aguas mieles del café**. Project Report. Cali, Colombia Corporación Autónoma Regional del Cauca, 1994.

SALEH, B.B. **Parâmetros cinéticos de reatores anaeróbio de manta de lodo (UASB) operando com efluentes líquidos agroindustriais**. 2004. 66p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SILVA, B.A. ; CAMPOS, C.M.M. Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos gerados no beneficiamento úmido do café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

ENGENHARIA AGRÍCOLA, 34., 2005, Canoas, RS. **Anais...** Canoas, RS: ULBRA, 2005.

SILVA, N.A. **Construção e operação de biodigestor modelo chinês**. Brasília: EMATER/MA/MME, 1981. 66p.

SPEECE, R. E. **Anaerobic Biotechnology** – For industrial wastewater. Nashville: Archae Press, 1996. 394 p.

SPIEGEL, M.R. **Estatística**. 3.ed. São Paulo: Makron Books do Brasil, 1993. 643p. (Coleção Schaum).

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1996. v.1, 246p.

YSSPERT P. **Anaerobic treatment of coffee wastewater a treatability study with uasb-process**. Colômbia: Universidad del Valle, 1984. (Project Report.).

CAPÍTULO 3

O POTENCIAL DE PRODUÇÃO DO BIOGÁS DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO CAFÉ

1 RESUMO

PRADO, Marco Antônio Calil. O potencial de produção do biogás das águas residuárias do café. In: _____. **Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos de *coffea arabica* L. em reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café.** 2006. 35p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG ⁵

A produção de biogás por meio de processos anaeróbios em reator UASB (do inglês UpFlow Anaerobic Sludge Blanket) pode ser uma das alternativas no aproveitamento dos resíduos líquidos do café. Este trabalho refere-se ao estudo da produção de biogás a partir do tratamento das águas residuárias do processamento por via úmida do café (ARC) coco em sistema de tratamento anaeróbio em escala laboratorial. A produção teórica foi estimada utilizando-se quatro métodos baseados na remoção da DQO e da DBO₅ no reator UASB. A quantificação da produção prática foi realizada utilizando-se medição por deslocamento de água, monitorando-se o volume de água coletado e a diferença de nível no gasômetro, correspondentes ao volume de biogás produzido. Para a produção teórica, obtiveram-se valores médios variando de 0,537 a 0,580 m³.kg⁻¹DBO₅ e de 0,537 a 0,580 m³.kg⁻¹DQO de biogás e de 0,376 a 0,406 m³.kg⁻¹DBO₅ e de 0,376 a 0,406 m³.kg⁻¹DQO de metano. Em ambos os casos, as diferenças ocorreram em função dos métodos utilizados. A produção prática de biogás apresentou valores significativamente menores que os da produção teórica, evidenciando a inexatidão do método prático utilizado. No entanto, o método prático apresentou precisão na medição pelo volume coletado com relação à diferença de nível. A massa específica estimada do biogás apresentou um valor médio de 0,665 kg.m⁻³ (a 21,2 °C e 0,899 atm). Os resultados teóricos de produção de metano e biogás demonstraram estar de acordo com o esperado, indicando ser este tratamento viável para o aproveitamento das ARC.

Palavras-chave: águas residuárias do café, reator UASB, biogás.

⁵ Comitê orientador: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Orientador), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA e Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-orientadores).

2 ABSTRACT

PRADO, Marco Antônio Calil. The potential of biogas production in the coffee wastewater. In: _____. **Biogas production in the treatment of *Coffea arabica* L. wastewaters by UASB reactor for the potential use in the coffee drying.** 2006. 35p. Thesis (Master degree in Agricultural Engineering). Federal University of Lavras, MG ⁶

The biogas production by anaerobic process with UASB (UpFlow Anaerobic Sludge Blanket) reactors can be one of the alternatives for the use of the coffee wastewater. This paper presented the study of the biogas production by the treatment of the wet processing natural coffee wastewaters (ARC) in an anaerobic treatment system in laboratorial scale. The theoretical production was estimated by using four methods based on COD and BOD₅ removal in the UASB reactor. The quantification of the practical production was carried out by using a measurement method by water displacement, monitoring the water volume collected and the level difference in the gas tank, corresponding both to biogas volume produced. For the theoretical production, the mean values obtained were 0,537 to 0,580 m³.Kg⁻¹BOD₅ and 0,537 to 0,580 m³.Kg⁻¹COD for biogas and 0,376 to 0,406 m³.Kg⁻¹BOD₅ and 0,376 to 0,406 m³.Kg⁻¹COD for methane. In both cases, the differences occurred are caused due to the methods used. The biogas practical production, presented significant values smaller than the theoretical production values, proving that the method used was inaccurate. However the practical method presented excellent accuracy for the collected volume in relation with the level difference. The biogas mean specific mass estimated was 0,665 Kg.m⁻³ (a 21,2 °C e 0,899 atm). The theoretical results of biogas and methane production demonstrated to be in accordance with the expected results, confirming that this treatment is feasible for the use of coffee wastewaters.

Key-words: Coffee wastewater, UASB reactor, biogas.

⁶ Guidance Committee: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Adviser), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA and Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-advisers)..

3 INTRODUÇÃO

Os reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, do inglês UpFlow Anaerobic Sludge Blanket) têm sido utilizados para o tratamento de esgotos domésticos e agroindustriais, apresentando boa eficiência de remoção dos poluentes, com a vantagem de produzir subprodutos que podem ser utilizados, como lodo estabilizado, líquido clarificado e biogás (Metcalf & Eddy, 2003, Von Sperling, 1996; Campos, 1990).

Neste trabalho, estudou-se a produção de biogás, a partir do tratamento anaeróbio das águas residuárias produzidas a partir do café em coco, utilizando-se um sistema composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um trocador de calor, um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), uma lagoa aerada facultativa (LAF), um tanque de equalização da pressão e um gasômetro, em escala laboratorial. As ARC foram preparadas pelo processo de descascamento e desmucilagem do café coco, da espécie *Coffea arabica L.*, com recirculação de água. Os objetivos foram obter uma ARC de significativo teor de matéria orgânica e inorgânica, para retratar a realidade deste tipo de efluente e para possibilitar o funcionamento do sistema de tratamento e quantificar as produções teórica e prática do biogás e compará-las.

Segundo Metcalf & Eddy (2003), Chernicharo (1997), Speece (1996) e Stafford et al. (1980), o biogás é o gás obtido pelos processos de fermentação da matéria orgânica, pela atuação das bactérias anaeróbias degradantes dos compostos orgânicos presentes no meio. Sendo composto, basicamente, na sua maior parte, de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), contém, ainda, traços de vapor de água ($\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$), gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2) e outros gases, como monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), mercaptanas e outros.

A composição química das ARC inclui água, proteínas, carboidratos, ácidos orgânicos, alcalóides (cafeína), celulose, compostos fenólicos (taninos, ligninas, ácido protocatecólico, etc) e sais minerais (Na, K, P, Ca, Óxidos, Fe, etc), vitaminas e enzimas (Pandey et al., 2000; Vasco, 1999; Zambrano-Franco & Hinestroza, 1998) trata-se de um substrato com boas qualidades para a produção de biogás por meio de processo anaeróbio. No estágio da metanogênese é produzido o biogás, podendo, a produção do metano, ocorrer por dois mecanismos básicos: pela clivagem do ácido acético e pela redução do gás carbônico.

Para se estimar a produção teórica de biogás de um efluente ou resíduo sólido, pode-se utilizar vários tipos de cálculos, dentre eles a equação estequiométrica de Buswell, baseada na composição química do despejo e por meio da estimativa da DQO degradada (Metcalf & Eddy, 2003; Cassini, 2003; Speece, 1996; Chernicharo, 1997). Em termos de DQO degradada e nas condições normais de temperatura e pressão (0°C e 1 atm), tem-se a produção de 350 ml de metano para cada grama de DQO removida ($0,35 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DQO}$), valor este obtido com base na degradação da glicose. Baseado neste valor e considerando que ocorre a degradação da glicose em 100%, tem-se a mesma referência de produção de metano, em termos de DBO_5 (Metcalf & Eddy, 2003; Metcalf & Eddy, 1984).

Sistemas de tratamento parecido com este têm sido utilizados para o tratamento das águas residuárias de laticínios, da suinocultura e das ARC, com bons resultados de eficiência de remoção da matéria orgânica e de produção de biogás. Silva & Campos (2005), tratando ARC em sistema de bancada, com DQO inicial de $3.250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, em reator UASB, com TDH de 69 h e COV de $0,59 \text{ kg} \cdot \text{DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, obtiveram eficiências de remoção de 78% da DQO e 70%, da DBO_5 . Para o sistema total, TAE/UASB/LAF, foram obtidas eficiências de remoção de 96% da DQO. Campos et al. (2002), também tratando ARC em

sistema de bancada, obtiveram uma eficiência de remoção, para o reator UASB, em torno de 80% para DQO, com TDH de 40 horas, com o efluente com concentração inicial de DQO de 2.435 mg.L⁻¹ e COV de 0,31 kgDQO.m⁻³d⁻¹. Obtiveram também eficiência em torno de 81%, para um TDH de 80 horas e com uma concentração de DQO de 2.877 mg.L⁻¹ e COV de 0,17 kgDQO.m⁻³d⁻¹. Saleh (2004), tratando ARC, obteve uma eficiência de remoção da DQO na faixa de 69% a 88%, tendo uma DQO média afluente ao reator UASB, no valor de 2.568 mg.L⁻¹, vazão na faixa de 0,15 a 0,95 L.h⁻¹ e TDH de 20 a 76 horas.

Campos et al. (2005), tratando águas residuárias da suinocultura, tendo o afluente do reator UASB valores na faixa de 293 a 5.795 mg.L⁻¹ de DQO e de 256 a 4.467 mg.L⁻¹ de STV, com um TDH de 13 a 59 h, vazão de 0,20 a 0,90 L.h⁻¹, COV de 0,21 a 4,99 KgDQO.m⁻³d⁻¹ e pH de 5,97 a 8,90, obtiveram eficiências de remoção na faixa de 57% a 98% para a DQO e de 16% a 99% para os STV. Com relação ao biogás, obtiveram a produção prática de 0,03 a 0,36 L.d⁻¹ e a produção teórica de 0,08 a 1,25 L.d⁻¹; para o metano, prática de 0,02 a 0,25 L.d⁻¹ e teórica de 0,07 a 0,96 L.d⁻¹, considerando o teor de metano no biogás na faixa de 60% a 70%. A taxa de produção teórica de metano foi de 0,10 a 0,18 m³CH₄.kg⁻¹DQO_{removida} e a taxa de produção prática foi de 0,01 a 0,021 m³CH₄.kg⁻¹DQO_{removida}.

Vinas et al. (1988), utilizando um reator UASB de bancada para tratamento das ARC, obtiveram produção de biogás de 0,34 m³.kg⁻¹DQO, com eficiência de remoção da DQO de 75% a 80%. De acordo com pesquisa de Kivaisi & Rubindamayugi (1996), do tratamento anaeróbio em batelada das ARC do café arábica em laboratório, obteve-se uma produção de metano de 0,30 m³.kg⁻¹DQO. Lane (1983), em testes laboratoriais realizados com ARC de café solúvel em digestão anaeróbia, obteve produção de biogás de 0,54 m³.kg⁻¹ST, com 56% a 63% de metano. Lardé (1982), utilizando biodigestores anaeróbios verticais, em escala laboratorial, tratando polpa de café diluída (com 6% ST),

obteve produções de biogás de $0,25 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{STV}$ e de metano de $0,18 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}\text{STV}$.

A medição do biogás produzido pode ser feita por deslocamento de água, utilizando-se minimanômetros ou transdutores de pressão. A medida por deslocamento de água, utilizando reservatórios de água e gás (gasômetros), é um método simples, mas apresenta o inconveniente de ser menos preciso do que métodos que utilizam medidores mecânicos e ou eletrônicos (Campos et al., 2005; Chernicharo, 1997; Campos, 1990).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização e localização do experimento

O experimento foi montado no Laboratório de Análise de Água (LAADeg), do Departamento de Engenharia (DEG), na Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Utilizou-se um sistema de tratamento composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), uma lagoa aerada facultativa (LAF), um equalizador de pressão, um gasômetro, duas bombas dosadoras e um sistema de aquecimento. O esquema simplificado do sistema pode ser visto na Figura 1.

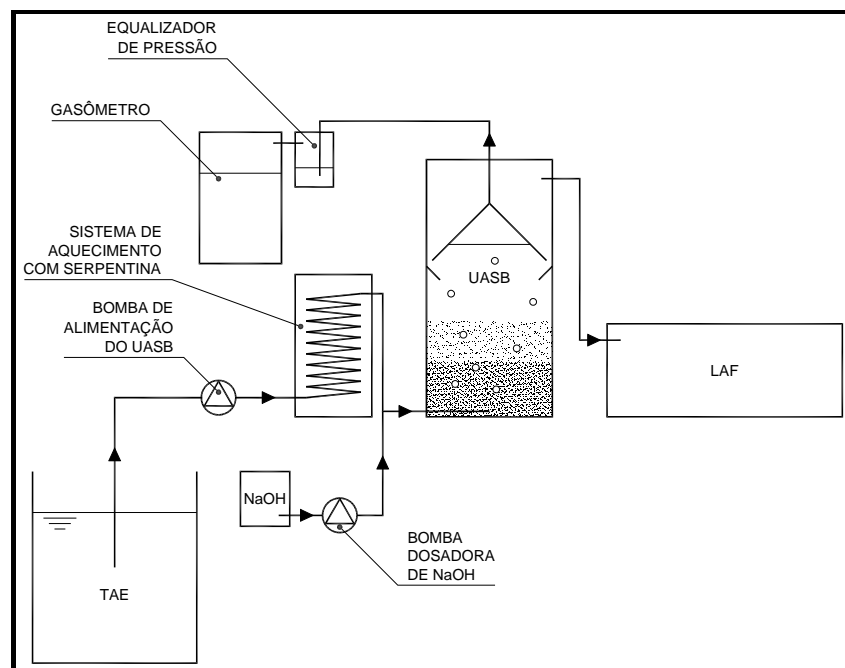


FIGURA 1 Desenho esquemático do sistema de tratamento

O equalizador de pressão tinha a função de manter o nível de biogás dentro do reator UASB. O gás produzido saía pelo separador trifásico, passava pelo equalizador de pressão e era encaminhado para o gasômetro, cuja função era acumular o biogás produzido. Na condução do biogás, utilizaram-se mangueiras de silicone. Na Figura 2 pode-se ver o gasômetro.



FIGURA 2 Gasômetro

4.2 Caracterização da produção teórica do biogás

Para a quantificação da produção teórica do biogás, utilizaram-se quatro métodos: o método 1 (M1), baseado na DBO_5 removida, com a correção da temperatura e da pressão; o método 2 (M2), baseado na DQO removida, com a correção da temperatura e da pressão; o método 3 (M3), baseado na DQO removida com correção da temperatura pelo $K(t)$ de acordo com Metcalf & Eddy (2003) e Chernicharo (1997) e o método 4 (M4), baseado na DBO_5 removida, com correção da temperatura pelo $K(t)$. O fator $K(t)$ é utilizado na correção da temperatura operacional do reator.

Para os métodos baseados na DBO₅ removida, partiu-se da metodologia da DQO removida em que, de acordo com Metcalf & Eddy (2003), Chernicharo (1997) e Speece (1996), obtêm-se 0,35 m³CH₄.kg⁻¹DQO_{removida}, nas CNTP (0°C e 1 atm), a partir da degradação da glicose. Como a glicose é totalmente biodegradável e a DBO₅ mede exatamente a fração biodegradável do efluente, pode-se adotar a mesma relação para a produção de metano em termos de DBO₅, ou seja, 0,35 m³CH₄.kg⁻¹DBO_{5removida}.

4.2.1 Método baseado na DBO₅ removida, com a correção da temperatura e da pressão – Método 1 (M1)

A partir da vazão e da DBO₅ removida, calculou-se a carga (L_o), em termos de kg de DBO₅ por dia. A carga removida é transformada em termos de produção de metano por dia, segundo a referência adotada de 0,35 m³CH₄.kg⁻¹DBO_{5removida}.

A produção de metano foi transformada em biogás, considerando ser o teor de metano no mesmo, em 70%, de acordo com Metcalf & Eddy (2003), Clarke & Macrae (1987) e Lardé (1982).

A temperatura foi medida utilizando-se um termômetro de mercúrio, de escala de -10°C a 110°C, com divisões de 1°C, de acordo com o método 2559-B (APHA, 1998). O valor, em graus Celsius (°C), foi transformado em graus Kelvin (K), segundo a Equação 1:

$$K = °C + 273,15 \quad \text{(Equação 1)}$$

em que,

K = temperatura, em graus Kelvin;

°C = temperatura, em graus Celsius.

Utilizando-se a fórmula barométrica (Equação 2), obteve-se a pressão local, com base na altitude e na temperatura no laboratório e, a partir da equação

para o gás ideal de Charles, Boyle e Gay-Lussac (Equação 3), corrigiu-se o volume produzido de biogás de acordo com a pressão e a temperatura local (Campos et al, 2005; Abbott & Van Ness, 1992; Castellan, 1986; Russel, 1981).

$$P = P_o \cdot e^{-M_{ar} \cdot g \cdot z / RT} \quad (\text{Equação 2})$$

em que:

P = pressão nas condições locais (Pa);

P_o = pressão atmosférica nas CNTP (101325,0 Pa);

M_{ar} = massa molar média do ar (0,02890 kg.mol⁻¹);

g = constante gravitacional (9,80665 m.s⁻²);

z = altitude local (922,12 m);

R = constante universal dos gases (8,3144126 J.K⁻¹mol⁻¹);

T = temperatura ambiente (K).

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

V₂ = volume corrigido (L);

V₁ = volume calculado nas CNTP;

P₁ e P₂ = pressão atmosférica nas CNTP (101325,0 Pa) e pressão corrigida (Pa);

T₁ e T₂ = temperatura nas CNTP (273,15 K) e temperatura local (K);

A altitude local de 922,12 m foi determinada por meio do marco 3045U do IBGE, localizado em frente ao LAADEG/UFLA (IBGE, 2005).

4.2.2 Método baseado na DQO removida, com a correção da temperatura e da pressão - Método 2 (M2)

Para os cálculos da produção de biogás a partir da DQO removida, seguiu-se o mesmo procedimento do item 4.2.1, mudando-se apenas o valor da carga em termos de DQO removida.

4.2.3 Método baseado na DQO removida, com a correção da temperatura pelo K(t) - Método 3 (M3)

Para os cálculos da produção de biogás a partir da DQO removida com a correção da temperatura pelo K(t), seguiu-se o procedimento de acordo com Metcalf & Eddy (2003) e Chernicharo (1997). O valor de referência de produção de metano considerado foi de $0,35 \text{ m}^3\text{CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1}\text{DQO}_{\text{removida}}$.

Utilizou-se a Equação 4 para o cálculo da determinação do metano produzido:

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{DQO_{\text{CH}_4}}{K(t)} \quad (\text{Equação 4})$$

em que:

V_{CH_4} = volume de metano produzido (L);

DQO_{CH_4} = carga de DQO removida do reator e convertida em metano (gDQO);

$K(t)$ = fator de correção para a temperatura operacional do reator ($\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$).

A DQO_{CH_4} foi considerada como sendo a DQO removida, não levando-se em conta a DQO utilizada para o crescimento da biomassa no reator.

O fator de correção K(t) foi calculado pela Equação 5:

$$K(t) = \frac{P \times K}{R \times (273,15 + t)} \quad (\text{Equação 5})$$

em que:

P = pressão atmosférica (1 atm);

K = DQO correspondente a um mol de metano (64 g de DQO.mol⁻¹);

R = constante dos gases (0,082206 atm L.mol⁻¹K⁻¹);

t = temperatura operacional do reator (°C).

4.2.4 Método baseado na DBO₅ removida, com a correção da temperatura pelo K(t) - Método 4 (M4)

Para os cálculos da produção de biogás a partir da DBO₅ removida com a correção da temperatura pelo K(t), seguiu-se o mesmo procedimento do item 4.2.3, de acordo com Metcalf & Eddy (2003) e Chernicharo (1997), substituindo-se apenas os valores de DQO pelos valores de DBO₅.

4.3 Caracterização da medição prática da produção do biogás

Para a medição prática de produção de biogás, utilizou-se o método de deslocamento de água, por meio do gasômetro. Os níveis do gasômetro foram marcados com uma régua e esta foi calibrada com um escalímetro. A escala foi de 0 a 44 cm, com divisões mínimas de 0,1 cm e máximas de 1 cm. A correspondência entre a altura da coluna de água e volume de água foi feita por meio dos cálculos do volume de água correspondente a cada 0,1 cm de coluna, considerando-se a massa e a massa específica da água na temperatura local, utilizando-se a Equação 6, da massa específica. Para a medição da massa de água, utilizou-se uma balança analítica de precisão, marca Sartorius, modelo BP221S, de quatro casas decimais.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (\text{Equação 6})$$

em que,

V = volume de água (m^3);

m = massa de água (kg);

ρ = massa específica da água na temperatura local ($kg.m^{-3}$)

(Himmelblau, 1984).

Regulou-se a vazão de água que saía do gasômetro de acordo a estimativa da produção teórica de biogás no reator em função da DBO_5 removida, calculada pelo método teórico M1, com a correção da temperatura e da pressão. A vazão de água foi regulada utilizando-se um registro tipo agulha na parte inferior do gasômetro. Os dados obtidos eram computados em termos de volume de água coletada e de volume de água por diferença de nível, medidos diariamente.

4.4 Caracterização da massa específica do biogás

Utilizando-se um dispositivo de coleta e amostragem composto de um aparato de duas pontas e um tubo de vácuo (Figura 3), coletou-se o biogás para a determinação estimada da sua densidade absoluta ou massa específica (ρ). O aparato de duas pontas foi montado com uma agulha hipodérmica 40/12 e um cateter intravenoso 16, colocados com as pontas em direções opostas, com o qual se perfurava, com uma das pontas, a mangueira de silicone que conduzia o biogás e com a outra ponta, o tubo de vácuo. O tubo de vácuo utilizado era da marca BD Vacuntainer, em vidro siliconizado, de 16 x 100 mm, sem aditivo, de volume nominal de 10 mL, normalmente utilizado para coleta de sangue. A coleta do biogás era realizada até que a pressão dentro do tubo se estabilizasse em relação à pressão no reator. Pesava-se, então a massa do biogás na balança analítica de precisão. A massa específica foi calculada pela Equação 7. O volume de biogás era considerado como sendo o volume real médio do tubo de vácuo (12,82 mL).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 7})$$

em que,

ρ = massa específica do biogás (kg.m^{-3}).

V= volume de biogás (L);

m = massa de biogás (kg);



FIGURA 3 Dispositivo de amostragem e coleta de biogás

Na determinação do volume real médio do tubo de vácuo, procedeu-se a aferição de dez tubos, utilizando-se água, corrigindo se os valores, considerando a temperatura local da água e Equação 7. A temperatura foi medida utilizando-se um termômetro de mercúrio.

4.5 Cálculos estatísticos

Para os cálculos estatísticos, utilizou-se o Software Sisvar, versão 4.6 (Build 63) e o software Excel da Microsoft. Os dados digitados em planilhas do Excel foram transformados em arquivos dBase IV (DBF) e processados utilizando-se o Sisvar (Ferreira, 2003).

Os dados foram submetidos à análise estatística, consistindo de:

- medidas de posição: média aritmética (\bar{x}), máximo (máx); mínimo (mín);
- medidas de correlação: coeficiente de correlação simples (r);
- medidas de variabilidade: desvio padrão (s) e coeficiente de variação (cv);
- medidas de comparação e de decisão: análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Student-Newman-Keuls (SNK). O teste SNK, comparado ao teste de Tukey, possui uma DMS menor, sendo menos conservador, detectando mais as diferenças significativas (Custódio, 2005; Banzatto & Kronka, 1995; Spiegel, 1993).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da produção teórica do biogás

Todo o processo de tratamento foi dividido em períodos e subperíodos, em função da variação do pH e da alcalinidade, pela adição ou não de NaOH na ARC, de acordo com a Tabela 1.

TABELA 1 Divisão dos períodos e subperíodos no tratamento

Período	Subperíodo	Data	Total de dias	Adição de NaOH	NaOH (%)	Local de adição
I		23/12/05-03/02/06	43	sim	10,0	TAE
II		04/02/06-19/02/06	16	sim	10,0	TAE
III		20/02/06-21/03/06	30	sim	10,0	TAE
IV	A	22/03/06-11/04/06	21	sim	10,0	TAE
IV	B	12/04/06-08/05/06	27	não	-----	-----
V	A	09/05/06-22/05/06	14	não	-----	-----
V	B	23/05/06-09/06/06	18	sim	10,0	TAE
VI	A	10/06/06-15/06/06	06	sim	10,0	TAE
VI	B	16/06/06-30/06/06	15	sim	2,5	UASB, com bomba

Nas Tabelas 2, 3, 4 e 5 têm-se a análise de variância e a comparação das médias, pelo teste de Student-Newman-Keuls (SNK), entre os métodos M1, M2, M3 e M4, dentro de cada período e subperíodo, levando-se em consideração a vazão de metano e de biogás.

Em todos os períodos e sub-períodos, as diferenças entre os quatro métodos foram significativas, a 5% de probabilidade, tanto para a produção de metano quanto de biogás. Quanto menor o valor do CV, mais precisos são os resultados obtidos. Alguns períodos apresentaram maiores valores do CV, como no I, II, III e VI-A e os demais períodos apresentaram valores mais baixos. Estas variações podem ter sido causadas pelo fato de ser o tratamento biológico um processo dinâmico, em que ocorrem variações nos parâmetros ambientais,

TABELA 2 Análise de variância da vazão de metano pelos quatro métodos em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	Fc	CV (%)
I	23,19*	36,22
II	9,09*	53,33
III	49,56*	31,49
IV-A	33,47*	27,20
IV-B	84,82*	14,87
V-A	58,04*	17,53
V-B	50,19*	20,03
VI-A	19,59*	31,84
VI-B	46,02*	20,59

TABELA 3 Médias da vazão de metano pelos quatro métodos em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	M1 (m ³ .d ⁻¹)	M2 (m ³ .d ⁻¹)	M3 (m ³ .d ⁻¹)	M4 (m ³ .d ⁻¹)
I	0,0006 a	0,0010 b	0,0009 b	0,0006 a
II	0,0011 a	0,0023 b	0,0022 b	0,0010 a
III	0,0027 a	0,0055 b	0,0051 b	0,0025 a
IV-A	0,0053 a	0,0098 b	0,0091 b	0,0050 a
IV-B	0,0078 a	0,0123 b	0,0113 b	0,0072 a
V-A	0,0085 a	0,0160 b	0,0148 b	0,0079 a
V-B	0,0089 a	0,0161 b	0,0149 b	0,0082 a
VI-A	0,0167 a	0,0497 b	0,0461 b	0,0155 a
VI-B	0,0317 a	0,0600 b	0,0556 b	0,0293 a

Médias seguidas da mesma letra, em uma mesma linha, não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

TABELA 4 Análise de variância da vazão de biogás pelos quatro métodos em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	Fc	CV (%)
I	23,27*	36,26
II	9,07*	53,31
III	49,57*	31,49
IV-A	33,45*	27,20
IV-B	84,80*	14,87
V-A	58,05*	17,53
V-B	50,22*	20,03
VI-A	19,58*	31,85
VI-B	46,02*	20,59

TABELA 5 Médias da vazão de biogás pelos quatro métodos em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	M1 (m³.d⁻¹)	M2 (m³.d⁻¹)	M3 (m³.d⁻¹)	M4 (m³.d⁻¹)
I	0,0009 a	0,0014 b	0,0013 b	0,0008 a
II	0,0016 a	0,0033 b	0,0031 b	0,0015 a
III	0,0038 a	0,0078 b	0,0073 b	0,0035 a
IV-A	0,0076 a	0,0140 b	0,0130 b	0,0071 a
IV-B	0,0111 a	0,0175 b	0,0162 c	0,0103 a
V-A	0,0121 a	0,0229 b	0,0211 b	0,0112 a
V-B	0,0127 a	0,0230 b	0,0213 b	0,0118 a
VI-A	0,0239 a	0,0711 b	0,0658 b	0,0221 a
VI-B	0,0452 a	0,0858 b	0,0794 b	0,0419 a

Médias seguidas da mesma letra em uma mesma linha não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

nos parâmetros do sistema de tratamento e no metabolismo dos microrganismos, influenciando as eficiências de remoção da matéria orgânica e a produção de metano.

Com relação às médias de produção de metano, não houve diferenças significativas entre os métodos M1 e M4 e nem entre os métodos M2 e M3. Comparando-se os métodos M1 e M4 (da DBO₅) com os métodos M2 e M3 (da DQO), observa-se que houve diferença significativa, a 5% de probabilidade. Estas diferenças estão relacionadas com a vazão produzida em função da diferença de cargas, pois as cargas de DQO são maiores do que as cargas de DBO₅.

As variações das vazões diárias de metano e biogás, em metros cúbicos por dia, para cada método, no período completo estão ilustradas nos gráficos das Figuras 4, 5, 6 e 7.

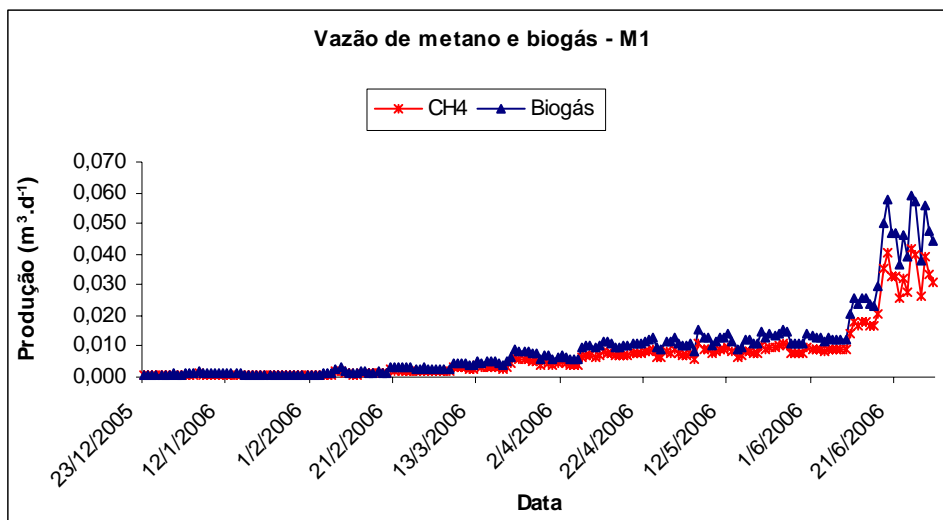


FIGURA 4 Vazões diárias de metano e biogás – M1

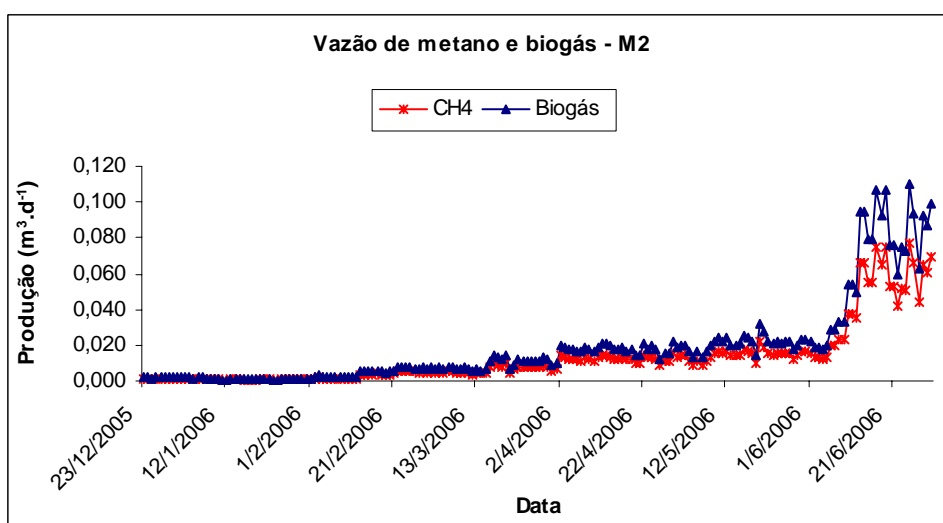


FIGURA 5 Vazões diárias de metano e biogás – M2

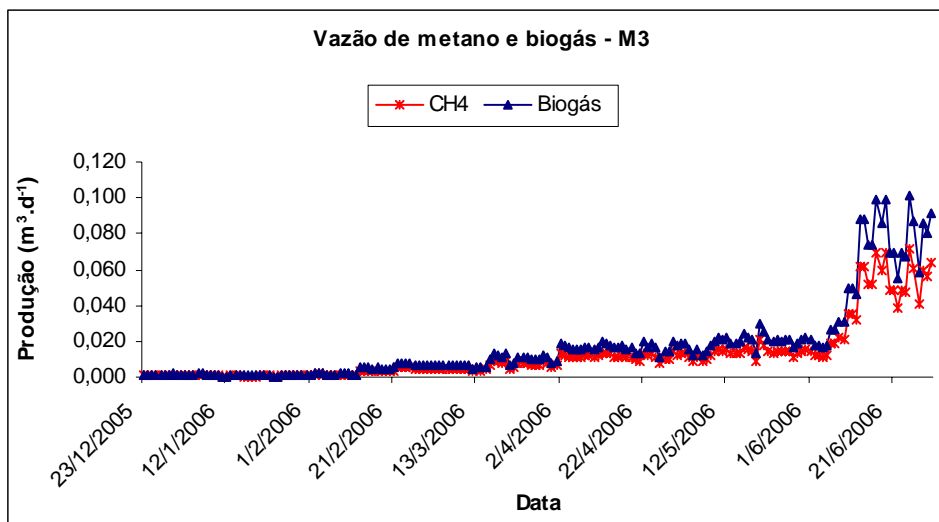


FIGURA 6 Vazões diárias de metano e biogás – M3

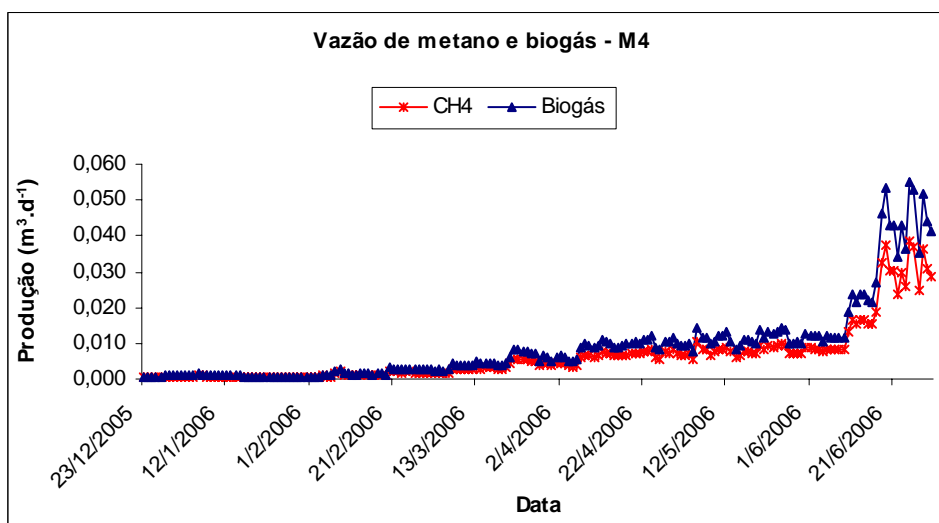


FIGURA 7 Vazões diárias de metano e biogás – M4

Nas Tabelas 6 e 7 têm-se os valores das produções médias de metano e biogás por quilograma de matéria orgânica removida, considerando o período completo.

TABELA 6 Produções médias de metano

	M1 (m ³ .kg ⁻¹ DBO ₅)	M2 (m ³ .kg ⁻¹ DQO)	M2 (m ³ .kg ⁻¹ DQO)	M3 (m ³ .kg ⁻¹ DBO ₅)
Média	0,406	0,406	0,376	0,376
Máximo	0,421	0,421	0,392	0,392
Mínimo	0,382	0,382	0,351	0,351
Desvio padrão (s)	0,01	0,01	0,01	0,01

TABELA 7 Produções médias de biogás

	M1 (m ³ .kg ⁻¹ DBO ₅)	M2 (m ³ .kg ⁻¹ DQO)	M2 (m ³ .kg ⁻¹ DQO)	M3 (m ³ .kg ⁻¹ DBO ₅)
Média	0,580	0,580	0,537	0,537
Máximo	0,545	0,545	0,501	0,501
Mínimo	0,602	0,602	0,560	0,560
Desvio padrão (s)	0,02	0,02	0,02	0,02

O desvio padrão (s) indica o quanto, em média, os dados se desviaram em relação ao valor médio. Os baixos valores do desvio padrão indicam uma boa precisão nos valores obtidos. Os resultados obtidos foram superiores aos resultados obtidos por Campos et al. (2005), no tratamento das águas residuárias da suinocultura, que obtiveram a produção teórica de metano de 0,10 à 0,18 m³CH₄.kg⁻¹DQO_{removida}, utilizando o método M2.

A análise de variância e a comparação das médias pelo teste SNK entre os métodos podem ser vistas nas Tabelas 8 e 9, para o metano e nas Tabelas 10 e 11, para o biogás.

TABELA 8 Análise de variância das produções de metano pelos quatro métodos utilizados

FV	GL	SQ	QM	Fc
Métodos	3	0,1715	0,0572	300,62*
Erro experimental	756	0,1438	0,0002	
Total	759	0,3153		

CV = 3,53%

TABELA 9 Médias das produções de metano pelos quatro métodos utilizados

Método	Metano (m³ . kg⁻¹)
M1	0,406 a
M2	0,406 a
M3	0,376 b
M4	0,376 b

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

TABELA 10 Análise de variância das produções de biogás pelos quatro métodos utilizados

FV	GL	SQ	QM	Fc
Métodos	3	0,3489	0,1163	292,58*
Erro experimental	756	0,3005	0,0004	
Total	759	0,6494		

CV = 3,57%

TABELA 11 Médias das produções de biogás pelos quatro métodos utilizados

Método	Metano (m³ . kg⁻¹)
M1	0,580 a
M2	0,580 a
M3	0,537 b
M4	0,537 b

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

O CV apresentou baixo valor, demonstrando boa precisão no experimento. Tanto para a produção de metano quanto para a produção de biogás, não houve diferença significativa, a 5% de probabilidade, entre os métodos M1 e M2, que utilizaram a correção da temperatura e da pressão. Também não houve diferença significativa entre métodos M3 e M4, que utilizaram a correção de temperatura pelo K(t). Comparando-se os dois métodos que utilizaram a

correção da temperatura e da pressão, M1 e M2, com os dois métodos que utilizaram somente a correção de temperatura pelo K(t), M3 e M4, constata-se que houve diferença significativa, a 5% de probabilidade. Esta diferença está evidenciada no uso da correção da pressão em M1 e M2, que apresentaram os maiores valores. A diferença não poderia existir em decorrência da DQO e da DBO₅, uma vez que a referência de produção de metano, em ambos os casos, foi a mesma, ou seja, 0,35 m³CH₄.Kg⁻¹ de matéria orgânica.

A atividade metanogênica foi calculada, em termos de atividade metanogênica teórica (AMT), em cada um dos quatro métodos utilizados e os cálculos foram feitos em função da produção teórica de metano por quilograma de sólidos totais voláteis presentes no reator UASB por dia. Os resultados podem ser vistos nas Tabelas 12 e 13.

TABELA 12 Análise de variância da AMT dos quatro métodos, em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	Fc	CV (%)
I	19,79*	39,15
II	9,47*	51,66
III	65,26*	28,67
IV-A	13,98*	44,69
IV-B	36,18*	22,88
V-A	24,02*	27,02
V-B	35,02*	24,17
VI-A	19,62*	31,82
VI-B	43,10*	21,37

TABELA 13 Médias da AMT ($\text{m}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{STVd}^{-1}$) dos quatro métodos, em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	M1	M2	M3	M4
I	0,0088 a	0,0140 b	0,0130 b	0,0082 a
II	0,0144 a	0,0292 b	0,0273 b	0,0133 a
III	0,0233 a	0,0497 b	0,0461 b	0,0214 a
IV-A	0,0513 a	0,0980 b	0,0908 b	0,0474 a
IV-B	0,0729 a	0,1154 b	0,1069 b	0,0674 a
V-A	0,0609 a	0,1139 b	0,1054 b	0,0562 a
V-B	0,0489 a	0,0887 b	0,0821 b	0,0452 a
VI-A	0,0988 a	0,2933 b	0,2718 b	0,0913 a
VI-B	0,1722 a	0,3273 b	0,3030 b	0,1591 a

Médias seguidas da mesma letra em uma mesma linha não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

Não houve diferença significativa, a 5% de probabilidade, da AMT entre os métodos M1 e M4, que utilizaram a DBO_5 . Também não houve diferença significativa entre métodos M2 e M3, que utilizaram a DQO. Comparando-se os dois métodos que utilizaram a DBO_5 , M1 e M4, com os dois métodos que utilizaram a DQO, M2 e M3, verifica-se que houve diferença significativa, a 5% de probabilidade. Esta diferença está evidenciada no fato de que os valores de DQO são maiores do que os valores de DBO_5 .

Os valores foram aumentando, do período I ao IV-B, mas sofreram uma diminuição nos períodos V-A e V-B. Esta diminuição da AMT pode estar relacionada com a não adição do NaOH nas ARC nos períodos IV-B e V-A, ocasionando a diminuição da alcalinidade parcial (AP), diminuição do pH abaixo de 6,0, apresentando altos valores de AI/AP nos sub-períodos IV-B, V-A e V-B que foram ∞ , 3,8 e 3,6, respectivamente. Também ocorreu um aumento significativo na concentração dos compostos fenólicos nestes sub-períodos, podendo ter inferido no metabolismo das bactérias.

Os resultados das produções teóricas médias de metano e biogás, em função da área do reator, no período completo, podem ser vistos na Tabela 14.

TABELA 14 Produções médias de metano e biogás, por área do reator UASB

	M1 (m ³ .kg ⁻¹ DBO ₅ m ⁻³)	M2 (m ³ .kg ⁻¹ DQOm ⁻³)	M3 (m ³ .kg ⁻¹ DQOm ⁻³)	M4 (m ³ .kg ⁻¹ DBO ₅ m ⁻³)
Metano	32,350	32,350	29,957	29,957
Biogás	46,215	46,215	42,795	42,795

Os maiores valores foram obtidos com os métodos M1 e M2, nos quais foram realizadas as correções de temperatura e pressão.

5.2 Resultados da medição da produção prática do biogás

A medição prática ocorreu entre 23/12/05 a 16/06/06, totalizando 146 dias. Após 16/06/06, ficou impossibilitada a medição, em função do volume limitado do gasômetro. A graduação do gasômetro foi de 0 a 44 cm, em que cada 0,1 cm correspondia a 36,63 ml, resultando num volume útil total máximo de 16,12 litros. O enchimento do gasômetro com água era realizado sempre que necessário e foi adicionado à água ácido clorídrico, com a finalidade de abaixar o pH para a faixa de 2,5 a 3,5. O abaixamento do pH teve a função de evitar a dissolução do dióxido de carbono na água, na tentativa de eliminar esta interferência na medição do biogás.

Na Tabela 15 têm-se os valores das medições práticas do biogás nos períodos, adotando-se as seguintes abreviaturas:

PTB: produção teórica de biogás, baseada no Método 1;

VAR: vazão de água regulada;

PPVC: produção prática pelo volume de água coletado;

PPN: produção prática pela diferença de nível;

O coeficiente de correlação simples (r), para PTB/PPVC, foi de 0,967; para PTB/PPN, foi de 0,966; para VAR/PPVC, foi de 0,967 e, para VAR/PPN, foi de 0,966. Os valores próximos a 1,00 demonstram a alta correlação entre as variáveis e o valor positivo da correlação demonstra que a variação ocorre no mesmo sentido.

TABELA 15 Produções práticas médias de biogás nos períodos

Período	PTB (ml.min ⁻¹)	VAR (ml.min ⁻¹)	PPVC (ml.min ⁻¹)	PPN (ml.min ⁻¹)
I	0,63	0,68	0,57	0,56
II	1,16	1,22	0,56	0,55
III	2,75	2,86	2,70	2,69
IV	6,52	6,57	5,63	5,61
V	9,10	9,15	8,11	8,06
VI	17,32	17,36	13,34	13,29

Os gráficos das Figuras 8 e 9 demonstram a variação da PTB, PPVC e da PPN nos períodos.

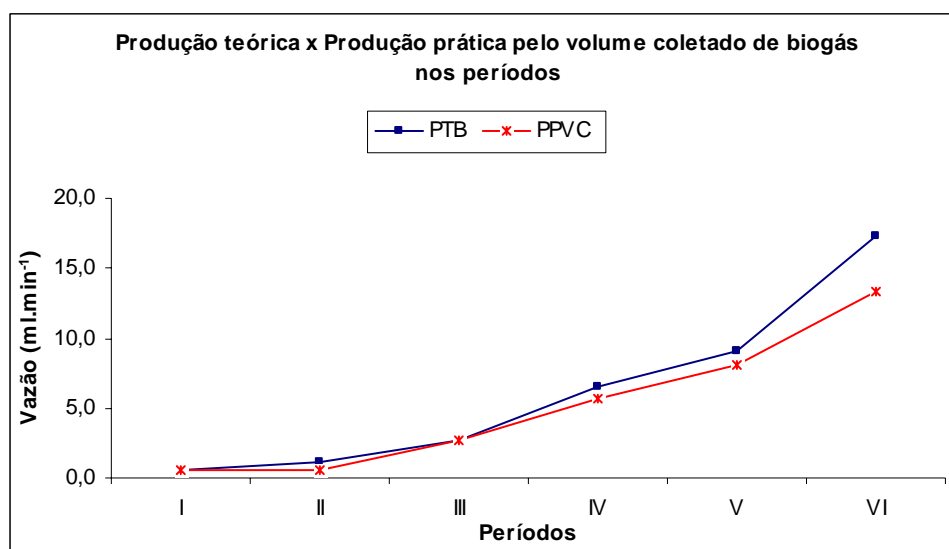


FIGURA 8 Variação da PTB e PPVC, nos períodos

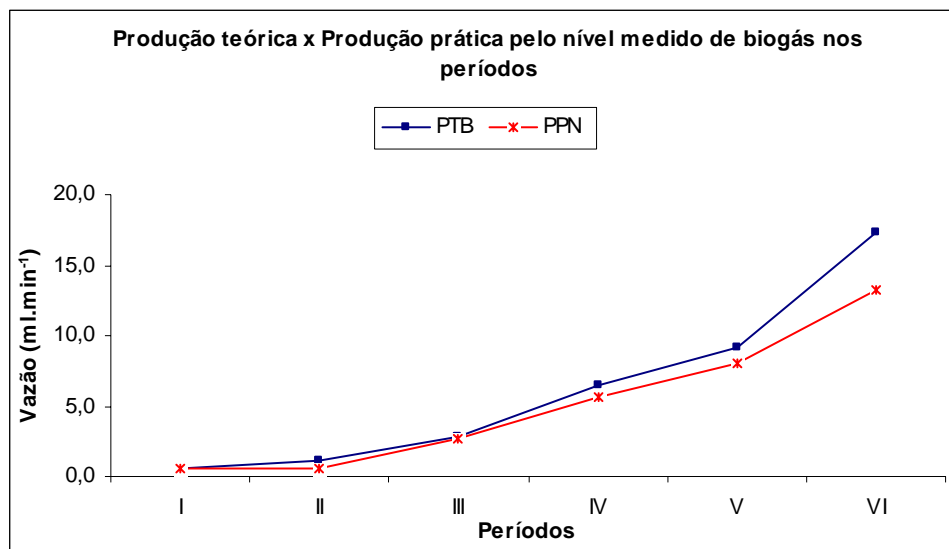


FIGURA 9 Variação da PTB e PPN, nos períodos

Os dados das Tabelas 16 e 17 referem-se à análise de variância e aos resultados da comparação das médias entre PTB, PPVC e PPN, para cada período e subperíodo.

TABELA 16 Análise de variância entre PTB, PPVC e PPN, em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	Fc	CV (%)
I	0,927	42,60
II	25,182*	36,36
III	0,036	32,92
IV-A	0,727	31,98
IV-B	6,732*	16,02
V-A	2,114	9,09
V-B	7,822*	11,92
VI-A	77,494*	3,49
VI-B	1,000 *	0,00

TABELA 17 Médias de PTB, PPVC e PPN em cada período e subperíodo

Períodos e subperíodos	PTB (ml.min ⁻¹)	PPVC (ml.min ⁻¹)	PPN (ml.min ⁻¹)
I	0,63 a	0,57 a	0,56 a
II	1,16 a	0,56 b	0,55 b
III	2,75 a	2,70 a	2,69 a
IV-A	5,33 a	4,77 a	4,76 a
IV-B	7,78 a	6,54 b	6,51 b
V-A	8,93 a	8,34 a	8,29 a
V-B	9,24 a	7,92 b	7,88 b
VI-A	17,47 a	13,56 b	13,48 b
VI-B	16,73 a	12,47 b	12,55 b

Médias seguidas da mesma letra, em uma mesma linha, não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

Na maior parte dos períodos e subperíodos, houve uma diferença significativa, a 5% de probabilidade, entre a PTB e as PPVC e PPN, demonstrando que o método utilizado para medir a produção prática de biogás não tem exatidão. A inexatidão foi provocada pela variação da pressão da coluna no gasômetro. Como a altura útil do gasômetro foi de 44 cm, tinha-se uma pressão máxima 440 kg.cm⁻², quando o gasômetro se encontrava totalmente cheio e uma pressão de 0 kg.cm⁻², quando o mesmo se encontrava vazio. Com a variação da pressão, ocorreu uma variação no volume gotejado, em função da variação do seu peso.

Não houve diferenças significativas, a 5% de probabilidade, entre a PPVC e a PPN, demonstrando que o procedimento adotado apresentou uma boa precisão de medida com relação ao volume coletado e ao medido pela diferença de nível.

O gráfico da Figura 10 ilustra a variação da PTB, da PPVC, da PPN e da VAR, ao longo do período completo.

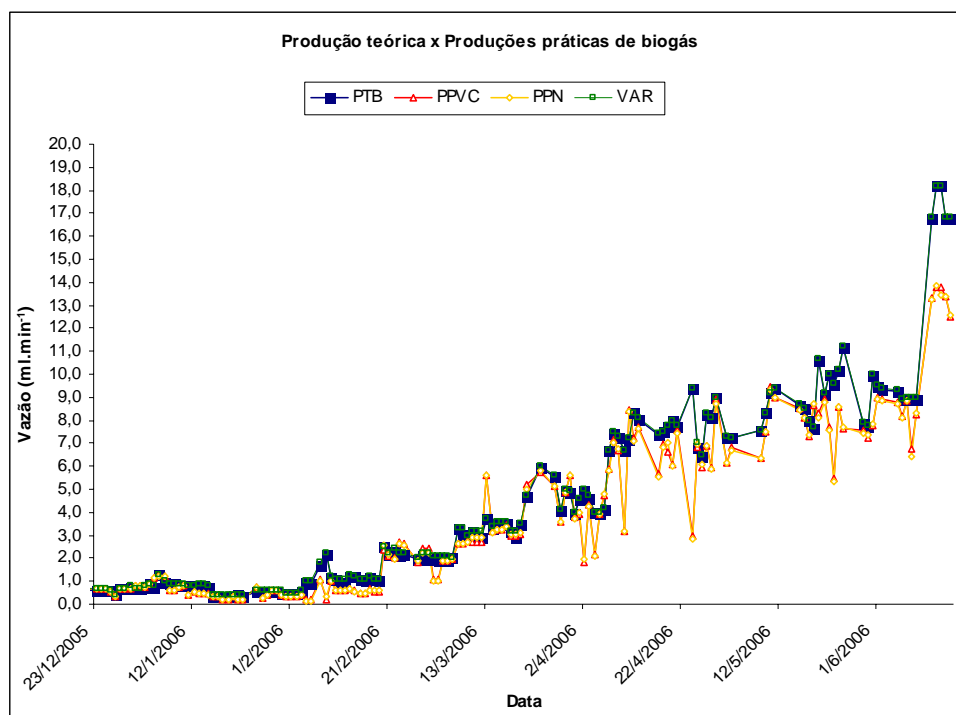


FIGURA 10 Variação da produção teórica e prática de biogás

5.3 Resultados da massa específica

Os resultados das massas específicas estimadas nos períodos e subperíodos podem ser vistos na Tabela 18. As medições foram iniciadas somente a partir de 02/05/06, no período IV.

TABELA 18 Massas específicas médias nos períodos

Períodos e subperíodos	Massa específica (ρ) (kg.m^{-3})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão (atm)
IV-B	0,589	24,2	0,900
V-A	0,634	22,1	0,899
V-B	0,606	21,1	0,899
VI-A	0,630	21,0	0,899
VI-B	0,735	20,6	0,899

O coeficiente de correlação simples (r), para a massa específica e a temperatura, é de -0,621 e, para a massa específica e a pressão, é de -0,490. Os baixos valores de r , menores que 0,800, revelam uma correlação baixa da massa específica com relação à temperatura e à pressão. Esta baixa correlação é proveniente da pequena amplitude de temperatura e de pressão durante o período de medição. O valor negativo demonstra que a massa específica varia em sentido oposto à variação da temperatura e da pressão. Os dados da análise de variância e a comparação das médias podem ser vistos nas Tabelas 19 e 20.

TABELA 19 Análise de variância para a massa específica nos períodos e subperíodos

FV	GL	SQ	QM	Fc
Períodos e subperíodos	4	0,1038	0,0260	6,411*
Erro experimental	24	0,0972	0,0040	
Total	28	0,2010		

CV = 9,56%

QUADRO 20 Massas específicas médias

Períodos e subperíodos	Massa específica (kg.m⁻³)
IV-B	0,589 a
V-A	0,634 a b
V-B	0,606 a
VI-A	0,630 a b
VI-B	0,735 b

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

O baixo valor do CV demonstra uma boa precisão na medida da massa específica. Houve diferença da massa específica média entre períodos, a 5% de probabilidade. Considerando o período completo de análise da massa específica, obteve-se o valor médio de 0,665 kg.m⁻³, com temperatura e pressão médias de 21,2°C e 0,899 atm, respectivamente. O desvio padrão (s) foi de 0,085 kg.m⁻³, sendo considerado baixo, indicando baixa variabilidade da massa específica no

período. Os valores mínimos e máximos para a massa específica, temperatura e pressão foram de 0,569 a 0,881 kg.m⁻³, 19,6°C a 25,7°C e 0,898 a 0,900 atm, respectivamente. Considera-se o valor encontrado coerente, uma vez que o metano puro apresenta uma massa específica média de 0,680 kg.m⁻³ (a 15°C e 1 atm) (AGA, 1993).

Pelo gráfico da Figura 11, pode-se constatar a variação da massa específica ao longo do período.

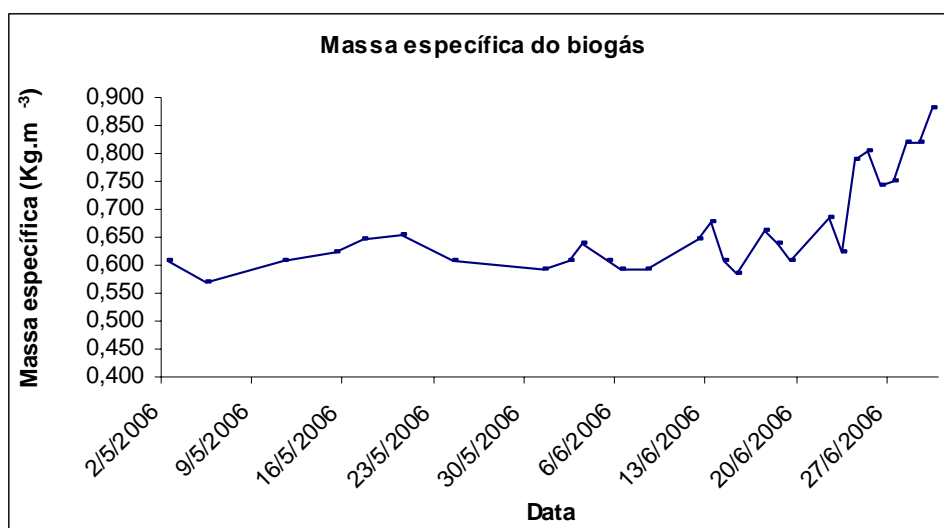


FIGURA 11 Variação da massa específica do biogás

6 CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos para a medição prática do biogás demonstraram que o método por deslocamento de água não ofereceu exatidão, uma vez que houve diferenças entre o prático e o teórico. A inexatidão foi causada pela variação da pressão na coluna d'água do gasômetro;
- Com relação ao volume coletado e ao volume por diferença de nível, houve precisão entre os dois métodos utilizados, revelando uma boa calibração do nível do gasômetro e uma boa medição do volume coletado;
- Os valores estimados obtidos para a massa específica servirão como uma referência aproximada para o biogás analisado, cujo conhecimento é de suma importância para seu armazenamento e compressão;
- Com relação aos métodos de produção teórica de metano e biogás, os melhores resultados para a produção em termos de volume de metano ou biogás por quilograma de matéria orgânica removida, foram obtidos quando foram utilizados os métodos com correção da temperatura e da pressão;
- Com relação às produções teóricas em termos de vazão de metano ou biogás por dia, os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou a DQO como base de cálculo;
- Os resultados teóricos obtidos para a atividade metanogênica demonstram uma biomassa com uma boa granulação e bem aclimatizada, sendo capaz de suportar altas cargas hidráulicas e orgânicas e os consideráveis teores de compostos fenólicos das ARC;
- Os resultados da produção teórica de metano e biogás ficaram próximos aos valores referenciados na literatura, demonstrando a viabilidade deste tipo de tratamento na produção de biogás.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, M.M.; VAN NESS, H.C. **Termodinâmica**. Lisboa: McGraw-Hill de Portugal, 1992. 478p.

AGA S/A – LINDE GAS DIVISION. **Tabela de gases especiais**. Rio de Janeiro, 1993.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola-3ª Edição**. Jaboticabal: FUNEP, 1995, 247p.

BELLO-MENDOZA, R.; CASTILLO-RIVERA, M.F. Start-up of an Anaerobic Hybrid (UASB/Filter) Reactor Treating Wastewater from Coffee Processing Plant. **Revista Anaerobe – Environmental Microbiology**, v.4, p.219-225, 1998. Disponível em: <http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/622780/description#description>. Acesso em: 15 mar. 2005.

CAMPOS, C.M.M. et al. Avaliação do potencial de produção de biogás e da eficiência de tratamento do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) alimentado com dejetos de suínos. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.29, n.4, p.848-856, jul/ago. 2005.

CAMPOS, C.M.M. **Physical aspects affecting granulations in UASB Reactors**. 1990. 459p. Thesis (PhD)–University of Newcastle upon Tyne, Newcastle.

CAMPOS, C.M.M.; CARMO, A.C do; LUIZ, F.A.R. de. Impacto ambiental causado pela poluição hídrica proveniente do processamento úmido do café. **Revista Cafeicultura**, Patrocínio, v.1, n.4, nov. 2002.

CASSINI, S.T. (Coord.). **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do Biogás**. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. 210p. (Projeto PROSAB).

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. 529p.

CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffee: technology**. London: Elsevier Applied Science, 1987. v.2, 321p.

CUSTÓDIO, T.N. **Curso de nivelamento em estatística**. Lavras: UFLA, 2005. 125p. Apostila.

CHERNICHARO, C.A. de L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1997. v.5, 246p.

FERREIRA, D.F. **Software Sisvar**: versão 4.6 (Build 63). Lavras: DEX/UFLA, 2003. Disponível em: <www.ufla.br>. Acesso em: 10 jun. 2006.

HIMMELBLAU, D.M. **Engenharia química: princípios e cálculos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil, 1984. 506p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Relatório de estação geodésica**. Disponível em: <www.ibge.gov.br> . Acesso em: 10 dez. 2005.

KIVAIISI, A.K.; RUBINDAMAYUGI, M.S.T. The potencial of agroindustrial residues for production of Biogás and eletricity in Tanzânia. Dar es salaam: University of Dar es salaam, 1996. **Revista Renewable Energy**, v.9, p.917-921, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journals>>. Acesso em: 2 mar. 2005.

LANE, A.G. Anaerobic digestion of spent coffee grounds **Revista Biomass**, v.3, n.4, p.247-268, 1983.

LARDÉ, G. Efecto del periodo de almacenamiento de la pulpa de café sobre la producción de biogás. In: SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE CAFICULTURA, 5., 1982, San Salvador. **Anales...** San Salvador: IICA, 1982. p.1-9.

METCALF AND EDDY. **Waste water engineering: treatment, disposal and reuse**. 2.ed.rev. New Delhi: Tata McGraw – Hill, 1984. 920p.

METCALF AND EDDY. **Waste water engineering: treatment, disposal and reuse**. 4.ed.rev. New York: McGraw – Hill, 2003. 1819p.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potencial of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, n.6, p.153-162, 2000.

RUSSEL, J.B. **Química geral**. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1981. 897p.

SALEH, B.B. **Parâmetros cinéticos de reatores anaeróbio de manta de lodo (UASB) operando com efluentes líquidos agroindustriais**. 2004. 66p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SILVA, B.A.; CAMPOS, C.M.M. Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos gerados no beneficiamento úmido do café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 34., 2005, Canoas. **Anais...** Canoas, RS: ULBRA, 2005.

SPEECE, R. E. **Anaerobic Biotechnology** – For industrial wastewater. Nashville: Archae Press, 1996. 394 p.

SPIEGEL, M.R. **Estatística**. 3.ed. São Paulo: Makron Books do Brasil, 1993. 643p. (Coleção Schaum).

STAFFORD, D.A.; HAWKES, D.L.; HORTON, R. **Methane production from waste organic matter**. Boca Raton: CRC, 1980. 285p.

VASCO, J.Z. Procesamiento de frutos de café por via humeda y generation de sub-productos. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON BIOTECHNOLOGY IN THE COFFEE AGROINDUSTRY, 3., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: UFPR, 1999.

VINAS M. et al. Anaerobic treatment of coffee wastewater using UASB reactor. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 5., 1988, Bologna. **Proceedings...** Bologna. 1988. p.607-611.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1996. v.1, 246p.

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

CAPÍTULO 4

ANÁLISE DE METANO NO BIOGÁS PRODUZIDO A PARTIR DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO CAFÉ

1 RESUMO

PRADO, Marco Antônio Calil. Análise de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café. In: _____. **Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos de *coffea arabica L.* em reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café.** 2006. 31p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG ⁷

O metano é o principal constituinte do biogás, sendo o responsável pelo seu poder energético. Neste trabalho, são apresentadas as análises da concentração de metano no biogás produzido a partir do tratamento das águas residuárias do processamento por via úmida do café (ARC) em sistema de tratamento anaeróbio em escala de laboratório, sendo utilizado o café coco para a produção destas ARC. As análises foram realizadas por cromatografia gás-sólido (CGS), sendo o sistema composto de uma coluna Restek RT-Q-PLOT, tendo como fase fixa, o divinil-benzeno; do nitrogênio como fase móvel e de um detector de ionização de chama (DIC). As amostras foram coletadas durante um período de 86 dias, sendo o processo de tratamento das ARC dividido em períodos e subperíodos. Os resultados da concentração de metano no biogás variaram de 48,60 a 68,14 %, sendo estas variações obtidas em função dos parâmetros do processo de tratamento. Também calcularam-se o poder calorífico teórico e a permutabilidade do biogás. Os poderes caloríficos superior e inferior foram de 25.654 e 23.777 kJ.m⁻³, respectivamente, demonstrando ser este um combustível de alto poder calorífico. Obteve-se um número de Wobbe de 8.586 kcal.m⁻³, resultando na sua permutabilidade com o gás canalizado. Quando purificado, o biogás apresentou permutabilidade com o gás natural. Os resultados demonstraram a ocorrência de variações nas concentrações de metano, sendo estas decorrentes da variação dos parâmetros do processo e confirma a necessidade da operação do reator UASB em condições ideais para que ocorra a produção satisfatória de biogás com os teores máximos de metano.

Palavras-chave: águas residuárias do café, cromatografia gasosa, biogás, metano.

⁷ Comitê orientador: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Orientador), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA e Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-orientadores).

2 ABSTRACT

PRADO, Marco Antônio Calil. The analysis of methane in the biogas produced by coffee wastewaters. In: _____. **Biogas production in the treatment of *Coffea arabica L.* wastewaters by UASB reactor for the potential use in the coffee drying.** 2006. 31p. Thesis (Master degree in Agricultural Engineering). Federal University of Lavras, MG ⁸

The methane is the main biogas constituent, responsible for its calorific power. This paper presented the analysis of methane concentration in the biogas produced from the treatment of the wet processing coffee wastewaters (ARC) in an anaerobic treatment system in laboratorial scale, using the natural coffee for the ARC production. The analysis was carried out by gas-solid chromatography (GSC) using a system composed of a Restek RT Q-PLOT column with a dininylbenzene matrix; the Nitrogen as a mobile fase and a flame ionization detector (FID) was used.. The samples were collected during a period of 86 days and the treatment process was divided in periods and sub-periods. The methane concentrations in the biogas presented variations of 48,60 to 68,14%, being these variations caused by the treatment process parameters. Also one calculated the biogas calorific power and the permutation calculations. The superior calorific power and the inferior calorific power were 25.654 and 23.777 KJ.m⁻³, respectively, what can label it as a high calorific power fuel. The Wobbe number obtained was 8.586 Kcal.m⁻³, resulting in its permutability with the plumbing gas (city gas). After scrubbing, the biogas presented permutability with the natural gas. The results obtained proved to be in accordance with the results expected by the function of the parameter variations and confirm the necessity of the UASB operating under ideal conditions for the satisfactory biogas production with maximum methane contents.

Key-words: Coffee wastewaters, gas chromatography, biogas, methane.

⁸ Guidance Committee: Frederico Faúla de Sousa – DEG/UFLA (Adviser), Cláudio Milton Montenegro Campos – DEG/UFLA, Mário César Guerreiro – DQI/UFLA and Flávio Meira Borém – DEG/UFLA (Co-advisers).

3 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, objetivou-se a determinação da concentração de metano no biogás produzido a partir do tratamento anaeróbio das águas residuárias do café (ARC) em coco, pela análise de cromatografia gasosa. Para o tratamento das ARC, utilizaram-se um sistema de bancada composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um trocador de calor, um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), uma lagoa aerada facultativa (LAF), um tanque de equalização da pressão e um gasômetro em escala laboratorial. Também foram realizados cálculos teóricos dos poderes caloríficos inferior (PCI) e superior (PCS) e da permutabilidade do biogás (por meio do número de Wobbe).

Segundo Metcalf & Eddy (2003), Chernicharo (1997) e Stafford et al. (1980), o biogás é composto, na sua maior parte, de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Ele contém, ainda, traços de vapor de água ($\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$), gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), mercaptanas e outros gases. O metano é o seu principal constituinte, sendo o responsável pelo seu poder energético.

Com relação à proporção de metano no biogás obtido do tratamento das ARC, ocorre a sua variação de acordo com os teores de matéria orgânica presentes nas ARC e com os sistemas de tratamento utilizados. Dinsdale et al. (1997), tratando águas residuárias do café solúvel, utilizando reator UASB de bancada, obtiveram biogás com uma porcentagem média de metano de 62,3%. Lane (1983), em testes laboratoriais realizados com água residuária de café solúvel em digestão anaeróbia, encontrou de 56% a 63% de metano no biogás produzido. Lardé (1982), utilizando biodigestores anaeróbios verticais, em escala laboratorial, tratando polpa de café diluída (com 6% de ST), obteve produções de biogás com 51% a 70% de metano. Clarke & Macrae (1987) citam

que é possível a produção de $0,067 \text{ m}^3$ de biogás. kg^{-1} polpa de café, com teores aproximados de 70% de metano e 30% de dióxido de carbono, por processos anaeróbios, com 90% de eficiência na remoção da matéria orgânica. Calzada et al. (1984) utilizaram um sistema anaeróbio de duas fases separadas (acidogênica e metanogênica) para a produção de biogás, a partir do suco da polpa de café, e encontraram uma porcentagem de metano variando de 51% a 74% no biogás.

As análises da composição química do biogás por cromatografia gasosa apresentam diversas vantagens sobre outros métodos, possuindo grande poder de resolução e boa velocidade de separação, além de permitir o monitoramento contínuo do efluente na coluna, a medição quantitativa exata, análises com reprodutibilidade e repetibilidade e automação do processo analítico e do tratamento de dados (APHA, 1998; Lipták, 1995; Vogel, 1992; Miller, 1988). As colunas Rt-Q-PLOT são indicadas para análise de hidrocarbonetos, como o metano e de solventes, como os álcoois, apresentando boa estabilidade até 310°C , excelente permeabilidade, proporcionando baixas variações de pressão, indicada para temperaturas ambientes e permitindo análises rápidas com picos bem definidos (Burger, 2004).

O poder calorífico de um combustível pode ser determinado experimentalmente, utilizando-se um calorímetro ou, então, pode ser estimado, teoricamente, por meio de cálculos estequiométricos, utilizando-se a hipótese de Dulong, baseada nos poderes caloríficos elementares dos componentes de um combustível. A permutabilidade de um gás combustível é definida quando comparam-se dois gases, em termos de produção de calor, a uma mesma pressão ou quando eles apresentam o mesmo número de Wobbe. Pelo conhecimento da permutabilidade de gases, viabiliza-se a substituição de um combustível por outro em determinado processo (Russomano, 1987).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem do biogás

O biogás utilizado para a análise foi o proveniente do experimento montado no Laboratório de Análise de Água (LAADEG), do Departamento de Engenharia (DEG), na Universidade Federal de Lavras (UFLA), onde realizou-se o tratamento das águas residuárias do processamento por via úmida do café (ARC) coco em um sistema de tratamento anaeróbio.

Utilizou-se um sistema de tratamento composto de um tanque de acidificação e equalização (TAE), um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), uma lagoa aerada facultativa (LAF), um equalizador de pressão, um gasômetro, duas bombas dosadoras e um sistema de aquecimento. O equalizador de pressão tinha a função de manter o nível de biogás dentro do reator UASB. O gás produzido saía pelo separador trifásico (TPS), passava pelo equalizador de pressão e era posteriormente encaminhado para o gasômetro, que tinha a função de acumular o biogás produzido. Na condução do biogás, utilizaram-se mangueiras de silicone, pois estas são flexíveis e permitem uma boa estanqueidade. Na Figura 1 têm-se a foto do equalizador de pressão, nas quais se podem-se ver as bolhas de biogás subindo.

A amostragem do biogás foi realizada na saída do separador trifásico do reator UASB, utilizando-se um dispositivo de coleta e amostragem composto de um aparato de duas pontas e um tubo de vácuo. O aparato de duas pontas foi montado com uma agulha hipodérmica 40/12 e um cateter intravenoso 16, colados com as pontas em direções opostas, com o qual perfurava-se, com uma das pontas, a mangueira de silicone que conduzia o biogás e, com a outra ponta, o tubo de vácuo. O tubo de vácuo utilizado era da marca BD Vacutainer, em vidro siliconizado, sem aditivo, de volume nominal de 10 ml ou de 5ml. A coleta



FIGURA 1 Bolhas de biogás subindo pelo equalizador de pressão

do biogás era realizada até que a pressão dentro do tubo se estabilizasse com a pressão no reator. Na Figura 2 pode-se ver a realização de uma amostragem de biogás.



FIGURA 2 Amostragem de biogás

O tubo era pesado antes e depois da coleta, para a certificação da presença do biogás dentro do mesmo.

4.2 Caracterização da cromatografia gasosa

Para a análise da concentração de metano no biogás, utilizou-se a cromatografia gasosa gás-sólido (CGS). As análises foram realizadas na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ), do Departamento de Química (DQI), na Universidade Federal de Lavras (UFLA). O fluxograma do sistema utilizado pode ser visto na Figura 3.

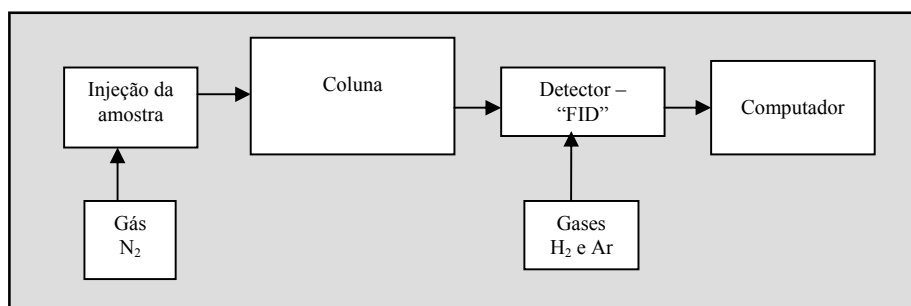


FIGURA 3 Fluxograma da cromatografia gasosa

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso Varian Chrompack CP-3800 acoplado a um computador. Como gás de arraste e gás *make-up* utilizou-se o nitrogênio. A coluna utilizada foi uma coluna Restek Rt-Q-PLOT, de 0,53 mm de diâmetro interno (i.d.) e 15 m de comprimento, construída em sílica fundida; tendo como fase sólida o divinil-benzeno (DVB), de 20 µm de espessura de filme (d.f.). Para a injeção da amostra na coluna, utilizou-se uma seringa tipo *gas-tight*, marca SGE 1MR-GT, de 1 mL, com divisões de 0,02 mL. O detector utilizado foi o detector de ionização de chama - DIC (*flame ionization detector* -

FID), alimentado por hidrogênio e ar sintético. O software utilizado foi o Varian Star 4.5 # 1.

O nitrogênio passou por filtros para a retirada de possíveis contaminações pelo ar ambiente e pela umidade. Os filtros utilizados foram o Chrompack 17970 e o Chrompack 17971.

Fotos do cromatógrafo e da coluna podem ser vistas no Anexo B.

4.3 Calibração do método de análise

O método de análise cromatográfica utilizado foi calibrado, utilizando-se um padrão de metano com as seguintes características: gás metano 2.5 Cil G, de 99,50% mol/mol de pureza, adquirido da White Martins (White Martins, 2006).

A amostra do padrão de gás metano era transferida do cilindro para um reservatório amostrador de borracha, sendo posteriormente coletada utilizando-se a seringa *gas-tight*. Foto ilustrando a amostragem pode ser vista no Anexo B. Utilizou-se uma bomba de vácuo para evacuar totalmente o reservatório de borracha antes do seu preenchimento com o padrão de metano, para garantir a ausência de qualquer contaminante.

Uma curva de calibração foi realizada para cada dia de análise. A partir da curva, foi obtida a equação linear da concentração do padrão (mg.L^{-1}) de metano pela área obtida no cromatograma, conforme a Equação 1.

$$Y = a \cdot x + b \quad (\text{Equação 1})$$

em que:

Y= concentração de metano (mg.L^{-1});

a = coeficiente angular da reta;

x = área obtida;

b = ponto de intercepção no eixo y.

Na determinação da concentração padrão de metano, utilizou-se a seguinte marcha de cálculos (Abbott & Van Ness, 1992; Castellan, 1986; Himmelblau, 1984; Russel, 1981):

A) por meio da Equação 2, conhecida como equação de estado ou do gás ideal, determinou-se o número de moles (n) para cada tomada de ensaio padrão:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

n = número de moles (moles);

V = volume do gás (L);

P = pressão nas condições locais (atm);

R = constante universal dos gases (0,08206 L.atm.K⁻¹mol⁻¹);

T = temperatura ambiente (K).

A pressão foi corrigida utilizando-se a fórmula barométrica, de acordo com a Equação 3.

$$P = P_o \cdot e^{-M_{ar} \cdot g \cdot z / RT} \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

P = pressão nas condições locais (Pa);

P_o = pressão atmosférica nas CNTP (101325,0 Pa);

M_{ar} = massa molar média do ar (0,02890 kg.mol⁻¹);

g = constante gravitacional (9,80665 m.s⁻²);

z = altitude local (922,12 m);

R = constante universal dos gases (8,3144126 J.K⁻¹mol⁻¹);

T = temperatura ambiente (K).

O valor da pressão, em Pascal (Pa), foi transformado para atmosfera (atm), segundo a relação: P(atm) = P(Pa)/1,01325 x 10⁵. O valor da temperatura

em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), foi transformado em graus Kelvin (K), segundo a relação:
 $K = ^{\circ}\text{C} + 273,15$.

A temperatura foi medida utilizando-se um termômetro de mercúrio, de escala de -10 a 110°C , com divisões de 1°C , de acordo com o método 2559-B (APHA, 1998). A altitude local, de $922,12$ m, foi determinada por meio do marco 3045U do IBGE, localizado em frente ao prédio do LAADEG/UFLA (IBGE, 2005).

B) A partir da Equação 4, calculou-se a massa de metano na tomada de ensaio padrão:

$$m = n \cdot M \quad (\text{Equação 4})$$

em que,

m = massa de metano (g);

n = número de moles (moles);

M = massa molecular do metano ($16,0430$ g).

C) A partir da Equação 5, calculou-se a concentração de metano na tomada de ensaio padrão:

$$C = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 5})$$

em que,

C = concentração de metano (mg.L^{-1});

m = massa de metano (mg);

V = volume da tomada de ensaio padrão (ml).

4.4 Cálculos da concentração de metano no biogás

A concentração de metano no biogás foi obtida pela análise das amostras, em triplicata, possuindo a tomada de ensaio o volume correspondente a 0,3 ml. Utilizou-se, para o cálculo da concentração de metano, a seguinte marcha de cálculos:

A) a partir da área obtida no cromatograma, calculou-se a concentração (C_1) de metano, em mg.L^{-1} , por meio da equação linear da calibração do método (Equação 1);

B) a partir de C_1 , calculou-se a concentração C_2 , em volume de metano por volume de biogás ($\text{LCH}_4.\text{L}^{-1}\text{biogás}$), utilizando-se a Equação 2 (equação do gás ideal);

C) a partir de C_2 , calculou-se a concentração C_3 , em porcentagem de metano no biogás, por meio da Equação 6:

$$C_3 = C_2 \cdot 100 \quad (\text{Equação 6})$$

em que,

C_3 = concentração de metano (%);

C_2 = concentração de metano ($\text{LCH}_4.\text{L}^{-1}\text{biogás}$).

4.5 Cálculos dos poderes caloríficos teóricos do biogás

Os cálculos teóricos dos poderes caloríficos inferior (PCI) e superior (PCS) foram realizados por meio da hipótese de Dulong, de acordo com a seguinte marcha de cálculos:

A) pela composição elementar do metano (CH_4), definiu-se a porcentagem de carbono (C) e de hidrogênio (H_2) na fórmula;

B) a partir dos valores dos poderes caloríficos elementares do C e do H_2 , definiram-se os poderes caloríficos superior e inferior do metano;

D) pelo resultado da concentração de metano no biogás, definiram-se os poderes caloríficos superior e inferior do biogás.

O poder calorífico superior (PCS) é a quantidade de calor liberada na combustão completa de uma unidade de massa do combustível, sendo que os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles seja condensado. O poder calorífico inferior (PCI) é a quantidade de calor liberada na combustão completa de uma unidade de massa de combustível, menos a quantidade perdida para a vaporização da água no processo. Neste caso, os gases da descarga são resfriados somente até o ponto de ebulição da água, evitando que a água contida na combustão sofra condensação (Russomano, 1987; Himmelblau, 1984).

Para os cálculos dos poderes caloríficos superior (PCS) e inferior (PCI) do biogás, consideraram-se os valores:

- massas atômicas: do carbono, 12,01115 g; do hidrogênio, 1,00797 g;
- massa molecular do metano: 16,04303 g;
- poderes caloríficos elementares: do carbono, 8.133 kcal.kg⁻¹; do hidrogênio, 34,500 kcal.kg⁻¹;
- Perda de calor pela vaporização da água: 539,74 kcal.kg⁻¹água (Russomano, 1987; Himmelblau, 1984).

4.6 Cálculos da permutabilidade do biogás

Na determinação da permutabilidade do biogás, estudou-se a permutabilidade do biogás obtido em relação ao GLP (gás liquefeito do petróleo), ao gás natural e ao gás canalizado (gás da cidade), utilizando-se o número de Wobbe (W), de acordo com a Equação 7, segundo Russomano (1987). Comparou-se também considerando a purificação do biogás, com 95% de metano no final.

$$W = \frac{PCS}{\sqrt{d}} \quad (\text{Equação 7})$$

em que:

W = número de Wobbe (kcal.m^{-3});

PCS = poder calorífico superior (kcal.m^{-3});

d = densidade relativa do gás.

O gás GLP é uma mistura de propano e/ou propeno com butano e/ou buteno, dependendo da origem e do processo de tratamento. No estado gasoso, apresenta massa específica de $2,29 \text{ kg.m}^{-3}$ e densidade relativa de 1,77 (à 1 atm e 20°C) e PCS de $112.382 \text{ kJ.m}^{-3}$ ($26.860 \text{ kcal.m}^{-3}$). Liquefaz à baixas pressões (em torno de 1.500 kPa), facilitando sua estocagem, transporte e comercialização.

O gás natural é composto por 85% de metano, 10% de etano, 3% de propano e 2% de outros gases. Pode ser encontrado associado ou não ao petróleo. Possui PCS de 41.212 kJ.m^{-3} ($9.850 \text{ kcal.m}^{-3}$), baixa densidade relativa (0,64, à 1 atm e 20°C) e se liquefaz à temperatura muito baixa (-1.602°C), reduzindo seu volume em 600 vezes. Seu transporte é realizado em gasodutos, com o produto no seu estado gasoso. Para o transporte como gás liquefeito, é necessário o abaixamento da temperatura ou a aplicação de pressões de 250 à 300 bar.

O gás canalizado (gás da cidade) é um combustível produzido a partir da reforma sobre vapor utilizando gás natural e nafta e contém aproximadamente 33% de CH_4 , 43% de H_2 , 21% de CO_2 e outros gases como o CO , N_2 e O_2 . Possui baixa densidade relativa (0,57, à 1 atm e 20°C) e PCS de 19.665 kJ.m^{-3} ($4.700 \text{ kcal.m}^{-3}$). É utilizado como combustível doméstico, sendo distribuído em grandes cidades, como São Paulo e Rio de Janeiro.

O biogás, por sua vez, devido à sua baixa massa específica, ocupa um volume significativo e a sua liquefação é difícil, necessitando de temperaturas abaixo de -164°C e de pressões acima de 4.604 kPa.

4.6 Cálculos estatísticos

Para os cálculos estatísticos, utilizou-se o Software Sisvar, versão 4.6 (Build 63) e o software Excel da Microsoft. Os dados digitados em planilhas do Excel foram transformados em arquivos dBase IV (DBF) e processados pelo Sisvar (Ferreira, 2003) e submetidos às seguintes análises estatísticas:

- medidas de posição: média aritmética (\bar{x}), máximo (máx); mínimo (min);
- medidas de variabilidade: desvio padrão (s) e coeficiente de variação (cv);
- medidas de comparação e de decisão: análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Student-Newman-Keuls (SNK) (Custódio, 2005; Banzatto & Kronka, 1995; Spiegel, 1993).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da calibração do método

A amostragem de biogás para análise foi realizada no período de 06/04/06 a 30/06/06, num total de 86 dias. As análises foram realizadas no período de 15/05/06 a 30/06/06.

Os valores obtidos na calibração do método, no primeiro dia de análise (15/05/06), podem ser vistos nas Tabelas 1, 2 e 3.

TABELA 1 Parâmetros do cromatógrafo

Parâmetros do cromatógrafo	Valor
Temperatura da coluna (°C)	50
Tempo de corrida (min)	4
Temperatura do injetor (°C)	220
Razão de Split no injetor	10
Temperatura do detector (°C)	250
Range do detector (g.sec ⁻¹)	1 x 10 ⁻¹²
Velocidade linear dos gases (cm.s ⁻¹)	51
Vazão de N ₂ na coluna (mL.min ⁻¹)	6,2
Vazão total na coluna (mL.min ⁻¹)	72,4
Pressão de N ₂ total (kPa)	585,5
Pressão de H ₂ (kPa)	413,3
Pressão de Ar sintético (kPa)	585,5
Pressão na coluna (kPa)	8,1

Os valores de pressão regulados para o N₂, H₂ e ar sintético foram regulados a fim de se manter as vazões dentro das especificações: para o N₂, vazões de 0,5 a 10 mL.m⁻¹ na coluna e de 20 a 25 mL.m⁻¹ como gás *make-up*; para o H₂, vazão de 35 à 40 mL.m⁻¹ e para o ar sintético, vazão de 350 a 400 mL.m⁻¹.

TABELA 2 Parâmetros ambientais

Parâmetros ambientais	Valor
Temperatura ambiente (K)	293,95
Altitude (m)	922,12
Pressão na coluna (kPa)	91,07

TABELA 3 Parâmetros da curva padrão

Parâmetros da curva padrão		
Volume do padrão (mL)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Área do cromatograma
0,060	3,5679247277	453.182
0,100	5,9465412128	723.841
0,140	8,3251576979	1.053.060
0,180	10,7037741830	1.271.816
0,220	13,0823906681	1.496.392
0,300	17,8396236383	2.071.600

A partir dos dados da Tabela 3, obteve-se a equação linear, $y = 0,0000089167x - 0,595738807$ e o gráfico da Figura 4.

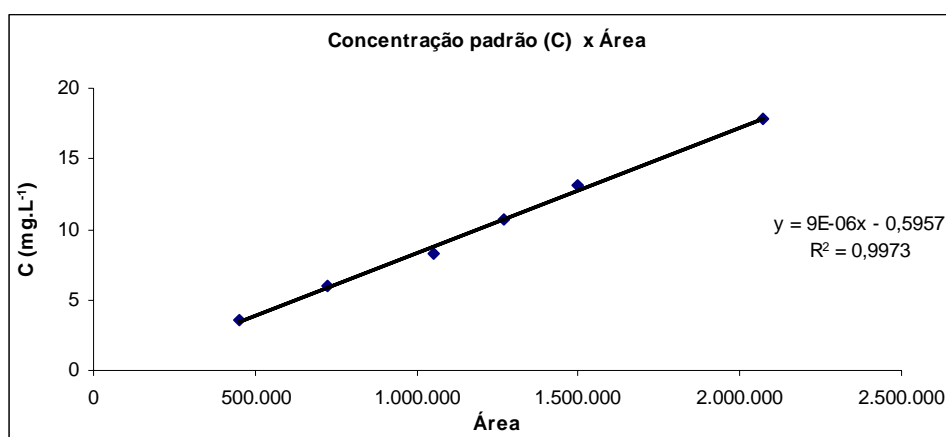


FIGURA 4 Gráfico do padrão de metano

O cromatograma da calibração pode ser visto na Figura 5, em que o eixo x corresponde ao tempo (min) de corrida na coluna e o eixo y corresponde à resposta do padrão (V) no detector.

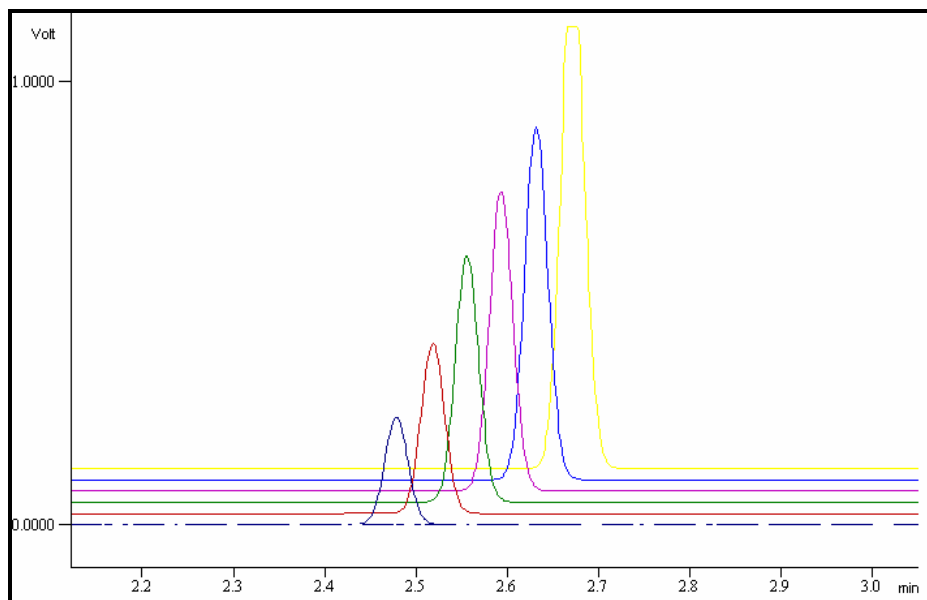


FIGURA 5 Cromatograma da calibração do dia 15/05/06.

5.2 Resultados das análises de metano

Os resultados das análises em concentrações médias de metano podem ser vistos na Tabela 4.

A concentração de metano, em %, apresentou um valor mínimo de 48,60%, máximo de 68,14% e média de 57,19%. O desvio padrão (s) foi de apenas 4,41%, demonstrando uma baixa variabilidade em torno da média. Os resultados detalhados das análises de metano podem ser vistos no Anexo C.

O processo de tratamento foi dividido em períodos e subperíodos em função da variação do pH e da alcalinidade, pela adição ou não de NaOH na ARC, de acordo com a Tabela 5. A amostragem do biogás também foi dividida em períodos e subperíodos, seguindo-se o mesmo critério.

TABELA 4 Concentrações médias de metano

Data	Concentrações médias de metano		
	(mg.L ⁻¹)	(LCH ₄ .L ⁻¹ biogás)	(%)
6/4/06	384,17	0,645	64,47
8/4/06	372,00	0,624	62,43
11/4/06	382,67	0,650	65,04
18/4/06	349,65	0,594	59,43
21/4/06	351,56	0,598	59,61
29/4/06	312,19	0,531	53,35
2/5/06	319,23	0,541	54,09
5/5/06	343,01	0,581	58,12
8/5/06	345,32	0,587	58,69
9/5/06	330,32	0,560	55,97
11/5/06	330,73	0,562	56,21
12/5/06	338,59	0,575	57,55
15/5/06	331,66	0,562	56,20
17/5/06	335,38	0,568	56,83
18/5/06	308,01	0,514	51,41
21/5/06	310,57	0,518	51,84
24/5/06	376,42	0,628	62,83
31/5/06	369,86	0,617	61,73
2/6/06	367,96	0,614	61,42
5/6/06	408,25	0,681	68,14
6/6/06	339,25	0,571	57,14
8/6/06	361,79	0,609	60,94
10/6/06	309,70	0,522	52,16
12/6/06	343,21	0,578	57,81
14/6/06	316,55	0,528	52,84
15/6/06	352,04	0,588	58,76
16/6/06	333,40	0,556	55,65
17/6/06	335,53	0,563	56,35
18/6/06	346,96	0,583	58,26
19/6/06	372,72	0,626	62,59
20/6/06	347,42	0,583	58,34
21/6/06	353,38	0,594	59,43
22/6/06	337,83	0,566	56,56
23/6/06	344,86	0,579	57,91
24/6/06	337,14	0,564	56,44
25/6/06	290,32	0,486	48,60
26/6/06	290,40	0,486	48,62
27/6/06	314,47	0,526	52,65
28/6/06	299,66	0,502	50,17
29/6/06	332,63	0,557	55,69
30/6/06	314,29	0,526	52,62

TABELA 5 Divisão dos períodos e subperíodos no tratamento das ARC

Período	Subperíodo	Data	Total de dias	Adição de NaOH	NaOH (%)	Local de adição
IV	A	22/03/06-11/04/06	21	sim	10,0	TAE
IV	B	12/04/06-08/05/06	27	não	-----	-----
V	A	09/05/06-22/05/06	14	não	-----	-----
V	B	23/05/06-09/06/06	18	sim	10,0	TAE
VI	A	10/06/06-15/06/06	06	sim	10,0	TAE
VI	B	16/06/06-30/06/06	15	sim	2,5	UASB, com bomba

Nas Tabelas 6 e 7 têm-se a análise de variância e a comparação das concentrações médias de metano pelo teste de Student-Newman-Keuls (SNK) nos períodos e subperíodos.

TABELA 6 Análise de variância da concentração de metano nos períodos e subperíodos

FV	GL	SQ	QM	Fc
Períodos e subperíodos	5	1.120,55	224,11	19,52*
Erro experimental	117	1.343,16	11,48	
Total	122	2.463,71		

CV = 5,92%

TABELA 7 Médias das concentrações de metano nos períodos e subperíodos

Período e subperíodo	Metano (%)
IV-A	63,98 a
IV-B	57,22 b
V-A	55,14 b
V-B	62,03 a
VI-A	55,39 b
VI-B	55,33 b

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste SNK, a 5% de probabilidade.

Houve diferenças significativas, a 5% de probabilidade, na concentração de metano entre os períodos. Os maiores valores de concentrações médias de metano foram obtidos nos períodos IV-A e V-B, sendo estes significativamente diferentes dos resultados dos demais períodos. O baixo CV demonstra uma boa precisão nas análises.

No gráfico da Figura 6, pode-se observar a variação da concentração de metano no período completo das análises.

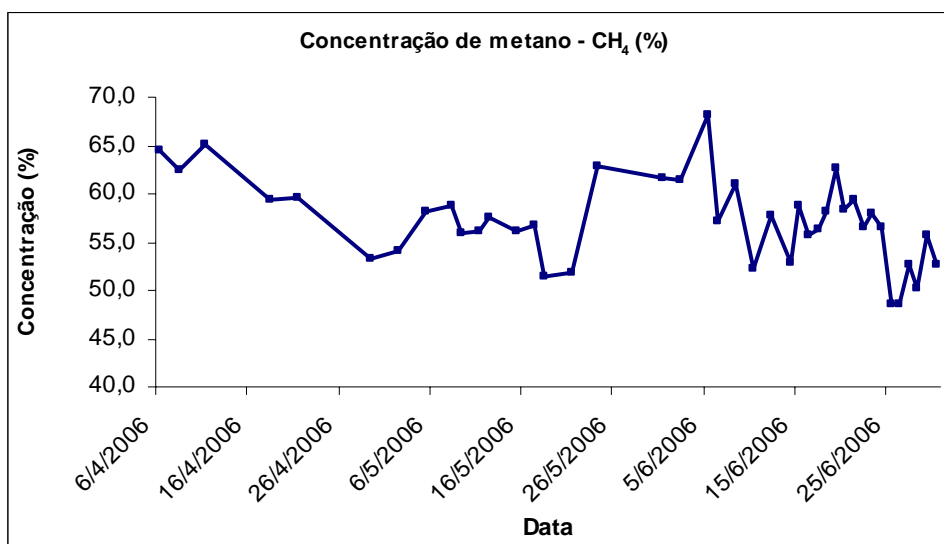


FIGURA 6 Variação da concentração de metano (%)

Podem-se comparar as concentrações médias de metano nos períodos e subperíodos com os valores médios das eficiências de remoção de poluentes e das análises obtidas durante o tratamento das ARC, de acordo com as Tabelas 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

TABELA 8 Metano (%) e eficiência (%) de remoção dos poluentes no reator UASB

Período e subperíodo	CH ₄	DQO	DBO	N	P	Compostos fenólicos
IV-A	63,98	76,09	75,50	-23,35	15,76	19,54
IV-B	57,22	82,17	86,63	32,51	-7,43	22,04
V-A	55,14	72,04	73,99	-0,79	37,16	-3,75
V-B	62,03	77,21	78,17	1,89	20,66	1,78
VI-A	55,39	70,54	71,95	---	27,38	---
VI-B	55,33	74,43	73,25	13,37	30,43	27,75

O coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/DQO foi de 0,399; para CH₄/DBO₅ foi de 0,163; para CH₄/N, foi de -0,633; para CH₄/P foi de -0,386 e, para CH₄/compostos fenólicos, foi de -0,321. Os valores baixos obtidos demonstram uma baixa correlação entre as variáveis estudadas. A correlação CH₄/N foi a que apresentou um valor maior, porém, ainda abaixo de |0,800| e o seu sinal negativo indica que a variação da concentração de metano é oposta à variação da eficiência de remoção de N no reator.

TABELA 9 Metano (%) e nitrogênio, fósforo e compostos fenólicos (mg.L⁻¹) no A-UASB

Período e subperíodo	CH ₄	N	P	Compostos fenólicos
IV-A	63,98	19,27	186,17	84,55
IV-B	57,22	23,43	200,83	49,78
V-A	55,14	19,00	351,17	158,86
V-B	62,03	18,43	239,58	100,81
VI-A	55,39	*	162,50	*
VI-B	55,33	14,52	162,92	381,80

* Não houve análise neste subperíodo

O coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/N, foi de 0,158; para CH₄/P foi de -0,404 e, para CH₄/compostos fenólicos, foi de -0,549. Os valores baixos obtidos para as correlações com o N e o P, demonstram uma baixa correlação entre a concentração de metano com as concentrações de N e P. Para

a correlação com os compostos fenólicos, verifica-se que há uma correlação melhor, porém negativa, indicando que a concentração de metano aumenta em sentido oposto ao da concentração dos compostos fenólicos.

TABELA 10 Metano (%) e pH e temperatura (°C) no A-UASB e no E-UASB

Período e subperíodo	CH ₄	pH		Temp	
		A-UASB	E-UASB	A-UASB	E-UASB
IV-A	63,98	6,93	7,34	26,47	26,59
IV-B	57,22	5,35	6,73	25,01	24,78
V-A	55,14	4,79	6,29	23,34	22,10
V-B	62,03	6,34	6,97	23,22	21,46
VI-A	55,39	6,50	7,34	22,50	20,90
VI-B	55,33	6,56	7,19	22,82	20,31

Considerando o A-UASB, o coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/pH foi de 0,504 e para CH₄/temp, foi de 0,673, indicando a existência de uma correlação mediana positiva, em que o aumento da concentração de metano está correlacionada com o aumento do pH e da temperatura. Considerando o E-UASB, o coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/pH foi de 0,355 e, para CH₄/temp, foi de 0,619, indicando a existência de correlação positiva com relação à temperatura, em que o aumento da concentração de metano está correlacionada com o aumento da temperatura. Para o pH, a correlação foi muito baixa.

TABELA 11 Metano (%) e alcalinidade Ripley e acidez (mg.LCaCO₃⁻¹) no A-UASB

Período e subperíodo	CH ₄	AP	AI	AT	AI/AP	Acidez
IV-A	63,98	431,30	485,87	917,17	1,3	118,01
IV-B	57,22	0,00	492,16	492,16	∞	209,14
V-A	55,14	36,47	308,88	345,35	3,8	248,71
V-B	62,03	175,31	576,86	752,17	3,6	101,75
VI-A	55,39	340,07	917,35	1.257,42	2,7	168,39
VI-B	55,33	356,03	1.005,11	1.361,15	3,8	154,55

O coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/AP foi de 0,317; para CH₄/AI foi de -0,344; para CH₄/AT foi de -0,090; para CH₄/AI/AP foi de -0,623 e; para CH₄/acidez, foi de -0,743, indicando baixas correlações com relação à AP, AI e AT. Existe uma correlação mediana negativa do metano com o coeficiente AI/AP e com a acidez, em que o aumento da concentração de metano está relacionado com a diminuição de AI/AP e da acidez.

TABELA 12 Metano (%) e alcalinidade Ripley e acidez (mg.LCaCO₃⁻¹) no E-UASB

Período e subperíodo	CH ₄	AP	AI	AT	AI/AP	Acidez
IV-A	63,98	752,16	321,04	1.073,20	0,4	76,36
IV-B	57,22	604,88	286,98	891,86	0,5	92,13
V-A	55,14	317,88	256,16	574,04	1,2	113,84
V-B	62,03	460,89	315,44	776,34	0,7	50,18
VI-A	55,39	1.048,76	366,39	1.415,15	0,4	49,39
VI-B	55,33	922,67	675,00	1.597,67	0,8	100,01

O coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/AP foi de -0,182; para CH₄/AI foi de -0,313; para CH₄/AT foi de -0,253; para CH₄/AI/AP foi de -0,336 e, para CH₄/acidez, foi de -0,433, indicando baixas correlações com as variáveis estudadas no E-UASB e a concentração de metano.

TABELA 13 Metano (%) e perfil de sólidos (mg.L⁻¹) no reator UASB

Período e subperíodo	CH ₄	ST	STF	STV
IV-A	63,98	26.729	10.646	16.083
IV-B	57,22	32.467	10.600	21.777
V-A	55,14	48.927	14.952	33.975
V-B	62,03	44.228	12.971	31.257
VI-A	55,39	*	*	*
VI-B	55,33	50.021	12.863	37.157

* Não houve análise neste sub-período.

O coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/ST foi de -0,660; para CH₄/STF foi de -0,520 e; para CH₄/STV; foi de -0,667, indicando correlações medianas negativas, em que o aumento da concentração de metano foi oposto ao aumento da biomassa no reator.

Os valores da concentração de metano e da atividade metanogênica teórica (AMT) da biomassa, obtida pelo método M1, podem ser vistos na Tabela 14.

TABELA 14 Metano (%) e AMT (m³CH₄.kg⁻¹STVd⁻¹) no reator UASB

Período e subperíodo	CH₄	AMT
IV-A	63,98	0,051
IV-B	57,22	0,073
V-A	55,14	0,061
V-B	62,03	0,049
VI-A	55,39	0,099
VI-B	55,33	0,167

O coeficiente de correlação simples (r) para CH₄/AMT foi de -0,601, indicando uma correlação mediana negativa, em que o aumento da concentração de metano foi oposto ao aumento da AMT. Isso demonstra que o aumento da produção quantitativa de metano não implicou necessariamente no aumento da porcentagem deste componente no biogás produzido, quando provavelmente ocorreu o aumento concomitante de outros componentes do biogás, como o CO₂, o H₂S e outros gases.

Deve-se considerar que:

- nos períodos IV-A e V-B, obtiveram-se os maiores valores de concentração de metano. Nestes períodos, pode-se verificar que, com a adição de NaOH nas ARC, o pH no A-UASB manteve-se com valores mais próximos da neutralidade; a relação AI/AP foi a menor obtida, tanto no A-UASB quanto no E-UASB e a acidez apresentou os menores valores;

- nos períodos V-B e VI-B também houve adição de NaOH, mas, a partir do V período, devido ao aumento da carga, começaram ocorrer entupimentos das tubulações, com variações nas vazões e no VI-B, quando foi utilizada uma bomba enviando NaOH na entrada do UASB, os entupimentos tanto da bomba de ARC quanto de NaOH foram mais freqüentes;

- a temperatura se manteve dentro da faixa mesofílica durante todo o processo de tratamento e houve boa eficiência na remoção da DQO e da DBO₅, em todos os períodos.

Os menores valores da concentração de metano foram obtidos no VI período (principalmente nos dias 25, 26 e 28/06/06) e podem estar relacionados com a ocorrência de baixos valores de pH, altos valores AI/AP e variações freqüentes da vazão, decorrentes de entupimentos. Neste período, também a concentração de compostos fenólicos nas ARC foi maior do que nos períodos anteriores, podendo ter interferido no metabolismo das bactérias anaeróbias.

5.3 Resultados dos cálculos dos poderes caloríficos teóricos

Para os cálculos dos PCS e PCI, considerou-se a concentração de metano no biogás de 68,14% (o maior valor obtido, em 05/06/06), com uma massa específica de 0,61 kg.m⁻³ (à 0,898 atm e 20,1 °C). Os valores dos PCS e PCI do biogás podem ser vistos na Tabela 15.

TABELA 15 Poderes caloríficos do biogás

Poder calorífico	kcal.kg ⁻¹	kcal.m ⁻³	kJ.m ⁻³	kWh m ⁻³
PCS	10.051,41	6.131,36	25.654,23	7,11
PCI	9.315,85	5.682,67	23.776,86	6,59

Para efeito de transformação de unidades, considerou-se: 1J = 0,2390 cal = 2,773 x 10⁻⁷ kWh.

Pode-se fazer uma comparação do biogás obtido das ARC com diversos combustíveis que são normalmente utilizados no processo de secagem de produtos agrícolas e também com outros combustíveis. Os valores dos PCS e PCI comparativos podem ser vistos na Tabela 16.

TABELA 16 Comparação dos poderes caloríficos do biogás das ARC com os de outros combustíveis

Combustível	PCS (kJ.kg⁻¹)	PCI (kJ.kg⁻¹)
Biogás obtido das ARC	42.055	38.978
Madeira - Cabreúna		17.217
Madeira - Canelinha		16.778
Madeira - Eucalipto		11.715
Madeira - Figueira		14.184
Madeira - Ipê		16.820
Madeira - Jacarandá		15.816
Madeira - Pinho		13.807
Bagaço de cana com 50% de umidade	9.443	
Óleo Diesel	45.522	
Gasolina A	46.986	
Álcool etílico	29.706	
Gás GLP no estado gasoso	49.075	
Carvão vegetal	28.451	
Carvão mineral - linhito	16.987	
Gás natural com 85% de metano	64.394	
Gás canalizado com 33% de metano	34.500	
Querosene	46.442	
Óleo de mamona	37.238	

Com exceção dos valores obtidos para o biogás das ARC, os demais foram obtidos à temperatura de 20°C e pressão de 1 atm. Verifica-se pela tabela,

que o poder calorífico do biogás das ARC é superior ao poder calorífico do álcool etílico, da madeira, do carvão, do óleo de mamona e do gás canalizado e inferior aos demais combustíveis derivados do petróleo.

Segundo classificação apresentada por Russomano (1987) e pelos valores encontrados acima, o biogás das ARC pode ser classificado como um combustível de alto poder calorífico. Os valores obtidos estão próximos dos valores de referência de PC médios de 23.380 kJ.m^{-3} ($6,5 \text{ kWh.m}^{-3}$) para o biogás de esgoto urbano, com 70% de metano e de 21.610 kJ.m^{-3} , para o biogás do vinhoto (Cassini, 2003; Stafford et al., 1980).

5.4 Resultados dos cálculos da permutabilidade

Para os cálculos da permutabilidade, por meio do número de Wobbe (W), considerou-se o PCS e as densidades relativas dos gases à 1 atm e 20°C.

Para o biogás das ARC, calculou-se a sua densidade relativa, considerando a sua massa específica de $0,61 \text{ kg.m}^{-3}$ (à 0,898 atm e 20,1 °C) e a massa específica do ar no valor de $1,20 \text{ kg.m}^{-3}$ (à 1 atm e 20 °C). A densidade relativa obtida para o biogás foi 0,51.

Os valores obtidos estão na Tabela 17. Pelos resultados, verifica-se que não é viável, energeticamente, na mesma proporção, a substituição do GLP ou do gás natural pelo biogás das ARC, mas é viável com relação ao gás canalizado. Se o biogás for purificado até obter-se a concentração final de 95% de metano, verifica-se a viabilidade da sua permutabilidade com o gás natural. No entanto, o biogás obtido pode ser utilizado como gás complementar nos processos de aquecimento do ar de secagem dos produtos agrícolas onde se utilizam o GLP e o gás natural ou como gás substituto ao gás canalizado, após a sua total purificação.

TABELA 17 Cálculo do número de Wobbe

Combustível	PCS (kcal.m ⁻³)	Densidade relativa	W (kcal.m ⁻³)
GLP gasoso	26.860	1,77	20.189,42
Gás natural	9.850	0,64	12.312,50
Gás canalizado	4.700	0,57	6.225,17
Biogás das ARC	6.131,36	0,51	8.586,14
Biogás das ARC purificado (com 95% de CH ₄)	9.550	0,55	12.877,56

Na purificação e desumidificação do biogás, retira-se o gás sulfídrico, o gás carbônico e o vapor de água. Dessa forma pode ser utilizado no processo de secagem, sem causar corrosão aos equipamentos e tubulações e evitar a contaminação do café pelo gás sulfídrico. Para a purificação e desumidificação deve-se optar por processos simples e de baixo custo. Para a retirada do dióxido de carbono e parte do gás sulfídrico, pode-se utilizar a absorção físico-química, por meio do processo de lavagem do biogás em água pressurizada contra-corrente, onde ocorre a absorção do dióxido de carbono e do gás sulfídrico pela água. Para retirar totalmente o gás sulfídrico, o biogás deve passar por um filtro de óxido de ferro (esponja de ferro, palha de aço) onde o enxofre fica retido, pela sua reação com o óxido de ferro hidratado, formando o sulfeto férrico. O filtro pode ser regenerado, pela passagem do oxigênio atmosférico, que oxida o sulfeto férrico em enxofre elementar e óxido férrico. Para se retirar o vapor de água, pode-se utilizar meios físicos, como os filtros coalescentes. Para a condução do biogás de um ponto a outro, pode-se utilizar tubulações de PVC.

Poderá ser estocado, após sua purificação, em reservatórios de borracha, vinil, PEAD sob baixas pressões e em reservatórios de aço sob médias pressões. No entanto, devido à sua baixa compressibilidade, a estocagem sob baixas pressões será a mais econômica.

6 CONCLUSÕES

- Os parâmetros que mais influenciaram na variação das concentrações de metano no biogás foram a temperatura, o pH, a acidez e a concentração dos compostos fenólicos nas ARC;
- As variações de temperatura, com uma amplitude de 8,9°C, no período completo, apresentaram correlação positiva com a concentração de metano, que aumentou com o aumento da temperatura, ainda que em todos os períodos ela tenha se mantido dentro da faixa mesofílica;
- As maiores concentrações de metano no biogás foram obtidas nos períodos em que o pH estava o mais próximo possível da neutralidade (7,00) e a acidez esteve mais baixa, ocasionando uma relação AI/AP menor. Evidencia-se, assim, a importância da adição do NaOH no aumento da alcalinidade AP, contribuindo para um menor valor de AI/AP;
- A variação da concentração dos compostos fenólicos nas ARC provocou interferência negativa na concentração de metano;
- As eficiências de remoção de DQO, DBO₅, N e P, em todos os períodos, não demonstraram correlações consideráveis na variação da concentração de metano no biogás das ARC;
- Deve-se levar em consideração também a interferência negativa das variações verificadas na vazão, causadas pelo entupimento do sistema e dos choques de cargas e varreduras ocorridos durante o aumento das concentrações e das vazões;
- Os poderes caloríficos superior e inferior obtidos classificam o biogás como um combustível de alto poder energético;
- O biogás poderá ser usado como gás complementar ao GLP e ao gás natural e como substituto ao gás canalizado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, M.M.; VAN NESS, H.C. **Termodinâmica**. Lisboa: McGraw-Hill de Portugal, 1992. 478p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 1998.

BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. 3.ed. Jaboticabal: FUNEP, 1995. 247p.

BURGER, B. Redesigned Rt-QPLOT GSC Columns. In: **The Restek Advantage – Turning Visions into Reality**, Restek Catalogue, v. 4, 2004, p.7. Disponível em: <www.chromspec.com>. Acesso em: 13 jan. 2006.

CALZADA, J.F. et al. Biogás production from coffee pulp juice: one-and two-phase systems. **Agricultural Wastes**, v.9, p.217-230, 1984.

CASSINI, S.T. (Coord.). **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do Biogás**. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. 210p. (Projeto PROSAB).

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. 529p.

CHERNICHARO, C.A. de L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: UFMG/DESA, 1997. v.5, 246p.

CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffee: technology**. London: Elsevier Applied Science, 1987. v.2, 321p.

CUSTÓDIO, T.N. **Curso de nivelamento em estatística**. Lavras: UFLA, 2005. 125p. Apostila.

DINSDALE, R. M.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. **Revista Water Resources**, v.31, n.1, p. 163-169, 1997.

FERREIRA, D.F. **Software Sisvar**: versão 4.6 (Build 63). Lavras: DEX/UFLA, 2003. Disponível em: <www.ufla.br>. Acesso em: 10 jun. 2006.

HIMMELBLAU, D.M. **Engenharia química: princípios e cálculos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil, 1984. 506p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Relatório de estação geodésica**. Disponível em: <www.ibge.gov.br> . Acesso em: 10 dez. 2005.

LANE, A.G. Anaerobic digestion of spent coffee grounds **Revista Biomass**, v.3, n.4, p.247-268, 1983.

LARDÉ, G. Efecto del periodo de almacenamiento de la pulpa de café sobre la producción de biogás. In: SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE CAFICULTURA, 5., 1982, San Salvador. **Anales...** San Salvador: IICA, 1982. p.1-9.

LIPTÁK, B.G. **Instrument engineers' handbook: process measurement and analysis**. 3.ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1995. 1395p.

METCALF AND EDDY. **Waste water engineering: treatment, disposal and reuse**. 4.ed.rev. New York: McGraw – Hill, 2003. 1819p.

MILLER, J.M. **Chromatography: concepts and contrasts**. New York: J. Willey, 1988.

RUSSEL, J.B. **Química geral**. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1981. 897p.

RUSSOMANO, V.H. **Introdução à administração de energia na indústria**. São Paulo: USP/Pioneira, 1987. 262p.

SPIEGEL, M.R. **Estatística**. 3.ed. São Paulo: Makron Books do Brasil, 1993. 643p. (Coleção Schaum).

STAFFORD, D.A.; HAWKES, D.L.; HORTON, R. **Methane production from waste organic matter**. Boca Raton: CRC, 1980. 285p.

VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992. 712p.

WHITE MARTINS GASES INDUSTRIAIS LTDA. **Certificado de garantia de qualidade**. Certificado número 40036800. São Paulo, 2006.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES GERAIS

- As ARC concentradas do café coco demonstraram possuir uma composição química próxima das ARC de café cereja, com elevado teor de carboidratos, demonstrando a sua biodegradabilidade e que o tipo de tratamento indicado é o biológico.
- O sistema TAE-UASB-LAF apresentou boas eficiências de remoção da matéria orgânica em todas as etapas do tratamento, revelando valores satisfatórios, indicando ser este sistema uma opção viável no tratamento das ARC e na produção do biogás.
- As eficiências de remoção da matéria orgânica e a produção de biogás poderiam ser melhoradas com um melhor controle da adição do NaOH, obtendo-se, assim, valores de pH e de alcalinidade mais constantes e próximos do ideal.
- O método utilizado para a medição prática do biogás não apresentou exatidão em decorrência da variação da pressão da coluna d'água no gasômetro, revelando não ser um método indicado para a medição do biogás.
- Os melhores métodos para a produção teórica de biogás e de metano foram os que utilizaram a correção da temperatura e da pressão. Os valores obtidos ficaram próximos dos valores das pesquisas de outros autores e revelaram uma quantidade significativa de biogás produzido no processo.
- Há necessidade de funcionamento do reator com um controle sistemático dos parâmetros intervenientes na biomassa no reator, como a temperatura, o pH, a acidez e a alcalinidade e dos parâmetros físicos de funcionamento, como a vazão e as cargas, evitando-se choques de cargas e varreduras, para que se obtenham melhores valores de concentração de metano.
- Os resultados das concentrações de metano no biogás demonstraram estar próximos do referencial teórico e são coerentes, quando consideram-se as variações ocorridas durante o tratamento das águas residuárias do café.

- Os resultados dos poderes caloríficos, da permutabilidade e da concentração de metano do biogás demonstram a viabilidade do tratamento das ARC em reator UASB e o seu aproveitamento energético nas propriedades agroindustriais do café.
- O biogás pode ser utilizado nas diversas etapas do processamento pós-colheita do café como uma fonte complementar energética, utilizando-se sua energia térmica, com a possibilidade de misturá-lo a outro gás combustível para o aquecimento do ar no processo de secagem de produtos agrícolas.
- Como neste trabalho foram utilizadas as ARC do café coco para a produção do biogás, resultados diferentes poderão ser obtidos quando forem utilizadas as ARC do café cereja.
- Recomenda-se que pesquisas relacionadas com a utilização do biogás, a sua eficiência na secagem do café e estudos econômicos sejam realizadas futuramente.
- Quando se deseja aumentar a produção e a lucratividade das propriedades agrícolas, deve-se pensar em conservação de energia, tornando-se esta uma das saídas para o problema energético das empresas. Algumas ações importantes que contribuem para a conservação de energia são o desenvolvimento de meios de redução de perdas com matérias-primas e o aproveitamento energético dos resíduos, tendo, assim, uma fonte complementar de energia, como o aproveitamento do biogás das ARC.
- Deve-se, ainda, levar em consideração que o tratamento das ARC e a utilização do biogás contribuem para a preservação dos recursos naturais e para a redução da poluição ambiental, tanto pelo tratamento das ARC quanto pela redução da emissão de metano para a atmosfera.

ANEXOS

ANEXO A	Página
FIGURA 1A Vista interna A-TAE	197
FIGURA 2A Sistema de aquecimento	197
FIGURA 3A Vista superior do UASB	198
FIGURA 4A Lagoa aerada facultativa	198



FIGURA 1A Vista interna A-TAE



FIGURA 2A Sistema de aquecimento



FIGURA 3A Vista superior do UASB

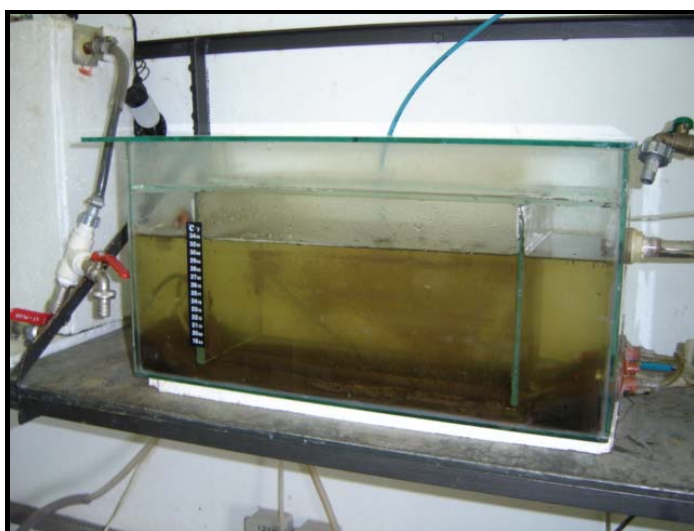


FIGURA 4A Lagoa aerada facultativa - LAF

ANEXO B	Página
FIGURA 1B Cromatógrafo Gasoso Varian Chrompack CP-3800.....	200
FIGURA 2B Coluna Restek Rt-Q-PLOT.....	200
FIGURA 3B Padrão de metano e reservatório amostrador de borracha	201
FIGURA 4B Seringa gas-tight e tubo Vacuntainer BD	201



FIGURA 1B Cromatógrafo Gasoso Varian Chrompack CP-3800

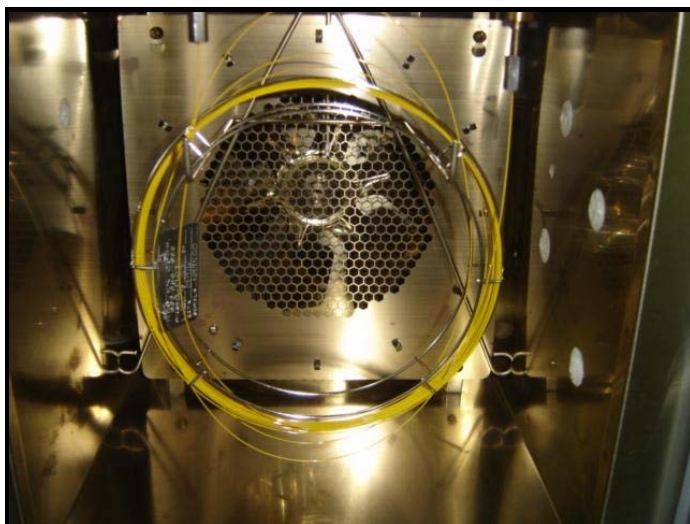


FIGURA 2B Coluna Restek Rt-Q-PLOT



FIGURA 3B Padrão de metano e reservatório amostrador de borracha



FIGURA 4B Seringa gas-tight e tubo Vacuntainer BD

ANEXO C	Página
TABELA 1C	
Resultados das análises de metano	203

TABELA 1D Resultados das análises de metano

Amostra	Data da Análise	Data da amostra	Fator de diluição	Área obtida	Conc.CH ₄ (mg.L ⁻¹)	Conc.CH ₄ (L.L ⁻¹)	Conc.CH ₄ (%)	Média (%)
1	15/05/06	6/4/2006	10/0,3	1.352.332	382,09	0,64	63,93	64,47
		6/4/2006	10,3/0,3	1.330.918	386,99	0,65	64,75	
		6/4/2006	10,6/0,3	1.294.816	386,89	0,65	64,74	
2	15/05/06	8/4/2006	10/0,3	1.305.681	368,22	0,62	61,61	62,43
		8/4/2006	10,3/0,3	1.291.516	374,93	0,63	62,73	
		8/4/2006	10,6/0,3	1.260.894	376,20	0,63	62,95	
3	16/05/06	11/4/2006	10/0,3	1.075.348	388,30	0,66	65,80	65,04
		11/4/2006	10,3/0,3	1.011.040	375,06	0,64	63,56	
		11/4/2006	10,6/0,3	1.016.201	388,04	0,66	65,76	
4	16/05/06	18/4/2006	10/0,3	994.545	357,94	0,61	60,66	59,43
		18/4/2006	10,3/0,3	936.422	346,18	0,59	58,66	
		18/4/2006	10,6/0,3	915.501	347,93	0,59	58,96	
5	16/5/2006	21/4/2006	10/0,3	959.816	344,89	0,58	58,44	59,61
		21/4/2006	10,3/0,3	968.697	358,67	0,61	60,78	
		21/4/2006	10,6/0,3	931.370	354,25	0,60	60,03	
6	16/05/06	29/4/2006	10,3/0,3	870.087	320,50	0,54	54,31	53,35
		29/4/2006	10,6/0,3	818.143	309,15	0,52	52,39	
		29/4/2006	10,9/0,3	798.105	309,69	0,52	52,48	
7	1/6/2006	2/5/2006	10/0,3	1.038.109	316,67	0,54	53,50	54,09
		2/5/2006	10,3/0,3	1.033.859	324,82	0,55	54,88	
		2/5/2006	10,6/0,3	987.343	319,04	0,54	53,90	
8	1/6/2006	5/5/2006	10/0,3	1.157.370	353,51	0,60	59,73	58,12
		5/5/2006	10,3/0,3	1.030.681	323,80	0,55	54,71	
		5/5/2006	10,6/0,3	1.096.466	354,78	0,60	59,94	
9	16/5/2006	8/5/2006	10/0,3	980.578	352,69	0,60	59,77	58,69
		8/5/2006	10,3/0,3	951.888	352,17	0,60	59,68	
		8/5/2006	10,6/0,3	880.950	334,17	0,57	56,63	
10	1/6/2006	9/5/2006	10/0,3	1.072.301	327,23	0,55	55,29	55,97
		9/5/2006	10,3/0,3	1.070.790	336,57	0,57	56,86	
		9/5/2006	10,6/0,3	1.021.126	330,11	0,56	55,77	
11	16/5/2006	11/5/2006	10/0,3	929.343	333,44	0,57	56,50	56,21
		11/5/2006	10,3/0,3	922.835	340,92	0,58	57,77	
		11/5/2006	10,9/0,3	825.194	320,79	0,54	54,36	

... continua ...

TABELA 1D Cont.

Amostra	Data da Análise	Data da amostra	Fator de diluição	Área obtida	Conc.CH₄ (mg.L⁻¹)	Conc.CH₄ (L.L⁻¹)	Conc.CH₄ (%)	Média (%)
12	16/5/2006	12/5/2006	10/0,3	935.409	335,72	0,57	56,89	57,55
		12/5/2006	10,3/0,3	932.409	344,63	0,58	58,40	
		12/5/2006	10,6/0,3	891.702	338,45	0,57	57,35	
13	1/6/2006	15/5/2006	10/0,3	1.083.401	330,66	0,56	55,87	56,20
		15/5/2006	10,3/0,3	1.027.117	322,67	0,55	54,52	
		15/5/2006	10,6/0,3	1.065.380	344,60	0,58	58,22	
14	1/6/2006	17/5/2006	10/0,3	1.102.215	336,47	0,57	56,85	56,83
		17/5/2006	10,3/0,3	1.047.882	329,28	0,56	55,63	
		17/5/2006	10,6/0,3	1.061.703	343,39	0,58	58,02	
15	5/6/2006	18/5/2006	5/0,3	1.225.481	315,83	0,53	52,56	51,41
		18/5/2006	5,16/0,3	1.144.432	302,02	0,50	50,26	
		18/5/2006	5,64/0,3	1.078.847	308,96	0,51	51,41	
16	5/6/2006	21/5/2006	5/0,3	1.212.698	312,19	0,52	51,95	51,84
		21/5/2006	5,16/0,3	1.185.597	314,17	0,52	52,28	
		21/5/2006	5,32/0,3	1.133.852	308,17	0,51	51,28	
17	5/6/2006	24/5/2006	5/0,3	1.454.352	381,27	0,63	63,45	62,83
		24/5/2006	5,16/0,3	1.396.465	376,39	0,63	62,64	
		24/5/2006	5,32/0,3	1.353.577	375,02	0,62	62,41	
18	5/6/2006	31/5/2006	5/0,3	1.382.003	360,59	0,60	60,01	61,73
		31/5/2006	5,32/0,3	1.367.731	379,32	0,63	63,12	
		31/5/2006	5,48/0,3	1.311.235	373,03	0,62	62,07	
19	5/6/2006	2/6/2006	5/0,3	1.399.534	365,60	0,61	60,84	61,42
		2/6/2006	5,16/0,3	1.365.381	367,22	0,61	61,11	
		2/6/2006	5,48/0,3	1.315.600	374,39	0,62	62,30	
20	5/6/2006	5/6/2006	5,16/0,3	1.511.800	410,43	0,68	68,30	68,14
		5/6/2006	5,32/0,3	1.452.237	405,00	0,67	67,40	
		5/6/2006	5,48/0,3	1.438.890	413,03	0,69	68,73	
21	12/6/2006	6/6/2006	10/0,3	1.132.212	335,44	0,56	56,33	57,14
		6/6/2006	10,6/0,3	1.095.348	343,71	0,58	57,72	
		6/6/2006	11,2/0,3	1.032.005	341,65	0,57	57,37	
22	12/6/2006	8/6/2006	10/0,3	1.231.924	365,68	0,61	61,41	60,94
		8/6/2006	10,3/0,3	1.187.600	362,80	0,61	60,93	
		8/6/2006	10,9/0,3	1.115.608	360,14	0,60	60,48	

... continua ...

TABELA 1D Cont.

Amostra	Data da Análise	Data da amostra	Fator de diluição	Área obtida	Conc.CH ₄ (mg.L ⁻¹)	Conc.CH ₄ (L.L ⁻¹)	Conc.CH ₄ (%)	Média (%)
23	12/6/2006	10/6/2006	10/0,3	1.068.004	315,96	0,53	53,06	52,16
		10/6/2006	10,9/0,3	966.853	310,96	0,52	52,22	
		10/6/2006	11,2/0,3	923.985	304,96	0,51	51,21	
24	12/6/2006	12/6/2006	10/0,3	1.059.353	341,54	0,57	57,36	57,81
		12/6/2006	10,3/0,3	1.148.109	350,47	0,59	58,86	
		12/6/2006	10,6/0,3	1.086.047	340,72	0,57	57,22	
25	16/6/2006	14/6/2006	10/0,3	1.021.684	317,25	0,53	52,79	52,84
		14/6/2006	10,3/0,3	987.295	315,86	0,53	52,56	
		14/6/2006	10,6/0,3	969.993	319,41	0,53	53,15	
26	16/6/2006	15/6/2006	10,3/0,3	1.101.275	355,23	0,59	59,11	58,76
		15/6/2006	10,6/0,3	1.070.026	352,02	0,59	58,58	
		15/6/2006	10,9/0,3	1.049.740	352,07	0,59	58,59	
27	16/6/2006	16/6/2006	10/0,3	1.092.545	339,08	0,56	56,43	55,65
		16/6/2006	10,3/0,3	1.034.904	330,97	0,55	55,08	
		16/6/2006	10,6/0,3	1.012.119	333,17	0,55	55,44	
28	23/6/2006	17/6/2006	10,3/0,3	1.056.054	323,79	0,54	54,21	56,35
		17/6/2006	10,6/0,3	1.103.349	348,54	0,58	58,35	
		17/6/2006	10,9/0,3	1.039.951	337,29	0,56	56,47	
29	23/6/2006	18/6/2006	10/0,3	1.145.486	341,68	0,57	57,21	58,26
		18/6/2006	10,3/0,3	1.130.358	347,17	0,58	58,13	
		18/6/2006	10,6/0,3	1.123.760	355,15	0,59	59,46	
30	23/6/2006	19/6/2006	10/0,3	1.220.427	364,58	0,61	61,04	62,59
		19/6/2006	10,9/0,3	1.152.356	374,72	0,63	62,74	
		19/6/2006	11,2/0,3	1.144.109	382,21	0,64	63,99	
31	23/6/2006	20/6/2006	10/0,3	1.166.213	348,01	0,58	58,27	58,34
		20/6/2006	10,3/0,3	1.110.013	340,77	0,57	57,05	
		20/6/2006	10,6/0,3	1.128.229	356,60	0,60	59,70	
32	26/6/2006	21/6/2006	10,3/0,3	967.424	352,29	0,59	59,07	59,43
		21/6/2006	10,6/0,3	930.541	347,31	0,58	58,24	
		21/6/2006	10,9/0,3	946.035	363,73	0,61	60,99	
33	29/6/2006	22/6/2006	10/0,3	1.081.199	340,55	0,57	56,84	56,56
		22/6/2006	10,3/0,3	1.053.356	339,52	0,57	56,67	
		22/6/2006	10,6/0,3	1.022.243	336,47	0,56	56,16	

... continua ...

TABELA 1D Cont.

Amostra	Data da Análise	Data da amostra	Fator de diluição	Área obtida	Conc.CH₄ (mg.L⁻¹)	Conc.CH₄ (L.L⁻¹)	Conc.CH₄ (%)	Média (%)
34	23/6/2006	23/6/2006	10/0,3	1.134.629	338,37	0,57	56,65	57,91
		23/6/2006	10,3/0,3	1.155.510	355,09	0,59	59,45	
		23/6/2006	10,6/0,3	1.090.064	344,24	0,58	57,63	
35	29/6/2006	24/6/2006	10/0,3	1.070.402	336,31	0,56	56,14	56,44
		24/6/2006	10,3/0,3	1.039.965	334,11	0,56	55,77	
		24/6/2006	10,6/0,3	1.040.497	344,06	0,57	57,43	
36	29/6/2006	25/6/2006	10,6/0,3	917.626	292,98	0,49	48,90	48,60
		25/6/2006	10,9/0,3	872.110	281,82	0,47	47,04	
		25/6/2006	11,2/0,3	893.054	298,77	0,50	49,87	
37	29/6/2006	26/6/2006	10/0,3	956.857	291,78	0,49	48,70	48,62
		26/6/2006	10,3/0,3	951.878	298,53	0,50	49,83	
		26/6/2006	10,6/0,3	894.858	283,52	0,47	47,32	
38	29/6/2006	27/6/2006	10/0,3	1.010.179	312,69	0,52	52,19	52,65
		27/6/2006	10,3/0,3	990.675	314,20	0,52	52,44	
		27/6/2006	10,6/0,3	981.095	319,37	0,53	53,31	
39	30/6/2006	28/6/2006	10/0,3	944.095	305,13	0,51	50,93	50,17
		28/6/2006	10,3/0,3	917.934	302,66	0,51	50,52	
		28/6/2006	10,6/0,3	879.461	293,89	0,49	49,06	
40	30/6/2006	29/6/2006	10/0,3	1.024.923	339,99	0,57	56,75	55,69
		29/6/2006	10,3/0,3	982.957	331,55	0,55	55,34	
		29/6/2006	10,6/0,3	957.066	329,37	0,55	54,98	
41	30/6/2006	30/6/2006	10/0,3	986.381	323,37	0,54	53,98	52,62
		30/6/2006	10,3/0,3	926.841	306,62	0,51	51,18	
		30/6/2006	10,9/0,3	908.190	315,71	0,53	52,70	