

CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DO EFLUENTE DE PROCESSAMENTO DA ACEROLA VERDE EM BATELADA

André, A.C.L.¹; Silva, K.C.D.¹; Silva, R. T.¹; Silva, P.T.S.²; Silva, T.F.³; Amorim, M.C.C.*⁴

¹Graduandos em Eng.Agrícola e Ambiental, Bolsista PET Saneamento Ambiental, UNIVASF, Juazeiro–BA. andreza_carlalopes@hotmail.com; kessia155@hotmail.com; rodxtorres@hotmail.com

²Pesquisadora da Embrapa Semiárido, Petrolina–PE. paula.silva@embrapa.br;

³Analista Ambiental, Niagro, Petrolina, PE. tsilva@niagro.com.br

⁴Professora Tutora PET Saneamento Ambiental, UNIVASF, Juazeiro–BA. miriam.cleide@univasf.edu.br

RESUMO: O trabalho objetivou avaliar a cinética de degradação anaeróbica do efluente da ultrafiltração do processamento da acerola verde em três diferentes cargas de matéria orgânica aplicadas ($T_1 = 0,85 \text{ g DQO}_{\text{Apl}} \text{ L}^{-1} \text{ Reator}$, $T_2 = 1,5 \text{ g DQO}_{\text{Apl}} \text{ L}^{-1} \text{ Reator}$ e $T_3 = 2,0 \text{ g DQO}_{\text{Apl}} \text{ L}^{-1} \text{ Reator}$). O efluente foi obtido da NIAGRO, em Petrolina, PE, e submetido a degradação em frascos reatores em batelada em triplicata repetições inoculados com lodo anaeróbico, incubados a 30°C por oito dias. As características avaliadas foram: pH, demanda química de oxigênio e produção de metano medidas a cada 48 horas, determinando-se a eficiência (Ef) de remoção da massa de DQO, a constante de velocidade de decaimento da DQO (K_d) como parâmetro cinético, fazendo-se o balanço de DQO em termos de DQO convertida em metano (DQO_{CH_4}), DQO utilizada para formação de novas células (biomassa) (DQO_{Biom}) e DQO presente no efluente em forma de ácidos graxos voláteis (DQO_{AGV}). Como parâmetro cinético foi determinada a constante de velocidade K_d para reação de primeira ordem. Foram observadas remoções máximas de massa de DQO de 89%. O T_1 apresentou a maior taxa de produção de metano ($0,102 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{Removida}}$), maior valor de K_d ($0,328 \text{ d}^{-1}$) com $R^2 = 0,955$ após ajuste da equação adaptada de cinética de primeira ordem, evidenciando assim o potencial para a bioconversão em energia. Já o T_3 mostrou-se não adequado à cinética adotada, com valores de R^2 inferiores aos demais tratamentos.

PALAVRAS-CHAVE: carga orgânica, DQO, metano, ultrafiltração.

KINETICS OF DEGRADATION ANAEROBIA OF THE WASTEWATER OF GREEN ACEROLA IN BATCH

ABSTRACT: The objective of this study was to evaluate the anaerobic degradation kinetics of the ultrafiltration effluent from the processing of green acerola in three different organic matter loads ($T_1 = 0.85 \text{ g COD}_{\text{Apl}} \text{ L}^{-1} \text{ Reactor}$, $T_2 = 1.5 \text{ g COD}_{\text{Apl}} \text{ L}^{-1} \text{ Reactor}$ and $T_3 = 2.0 \text{ g COD}_{\text{Apl}} \text{ L}^{-1} \text{ Reactor}$). The effluent was obtained from NIAGRO, in Petrolina, PE, and submitted to degradation in batch reactor flasks in three replicates inoculated with anaerobic sludge, incubated at 30 °C for eight days. The evaluated characteristics were: pH, chemical oxygen demand and methane production measured every 48 h, determining the efficiency (Ef) of removal of the COD mass, the COD decay rate constant (K_d) as the kinetic parameter, COD of the biomass, COD of the methane and COD present in the effluent in the form of volatile fatty acids (COD_{VFA}) were used to calculate the balance of the COD. As a kinetic parameter the velocity constant K_d was determined for first order reaction. Maximum mass removals of 89% were observed. The T_1 highest value of K_d ($0,328 \text{ d}^{-1}$) with $R^2 = 0.955$ was obtained after adjusting the first-order kinetic equation, thus evidencing the potential for the production of methane ($0.102 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{Removed}}$) and the bioconversion in energy. Already T_3 was not suitable for the adopted kinetics, with R^2 values lower than the other treatments.

KEYWORDS: COD, methane, organic load, ultrafiltration.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de acerola (*Malpighia emarginata* DC.) do mundo, contando com uma área plantada de 7.200 ha, destes, 1.339 ha encontram-se plantados no perímetro irrigado Senador Nilo Coelho (Calgaro; Braga, 2012), localizado no Vale do São Francisco, Petrolina, PE. O mercado de processamento da acerola encontra-se em expansão, devido ao alto teor de ácido ascórbico presente na fruta, que por tratar-se de uma espécie climática apresenta dois estádios de maturação passíveis de colheita e industrialização: madura e verde (Correa et al., 2017). Essa diferença na maturação faz com que haja dois ciclos distintos de processo de beneficiamento, gerando efluentes diversificados, sendo a etapa de ultrafiltração a responsável pelo efluente com maior teor de matéria orgânica em termos de demanda química

de oxigênio (DQO) e, conseqüentemente de difícil degradação e, portanto, dotado de elevado potencial poluidor quando disposto no meio ambiente sem tratamento prévio. Em virtude disso, de acordo com González-Sánchez et al. (2015), a aplicação de um tratamento biológico anaeróbio pode ser uma alternativa viável e eficaz, proporcionando também um reaproveitamento energético para este tipo de efluente.

A digestão anaeróbia é uma alternativa eficaz de bioconversão de diferentes resíduos recalcitrantes, em biogás e produtos de menor impacto ao ambiente, sendo esta influenciada por fatores como pH, alcalinidade do meio, ácidos graxos voláteis e a própria carga de matéria orgânica do resíduo a qual, influencia no tempo de bioestabilização ou na velocidade de decomposição do material (Metcalf e Eddy, 2003; Leiva et al., 2014).

Pesquisas têm sido realizadas a fim de otimizar a taxa de bioestabilização da matéria orgânica, porém estudos com efluentes da agroindústria da fruticultura da região do Vale do São Francisco ainda são escassos, principalmente no que tange os da acerola, seja esta verde ou madura. Portanto, o presente estudo teve como propósito avaliar a cinética de remoção da matéria orgânica em termos demanda química de oxigênio do efluente resultante da etapa da ultrafiltração do processamento da acerola verde, em reatores de batelada com diferentes cargas orgânicas aplicadas.

MATERIAL E MÉTODOS

O efluente foi proveniente da ultrafiltração no processamento da acerola verde da NIAGRO (Nichirei do Brasil Agrícola Ltda.) localizada no Distrito Industrial de Petrolina-PE. Para a determinação da cinética de degradação utilizou-se como parâmetro de avaliação a remoção da carga orgânica em termos de DQO aplicada por Litro de Reator ($DQO_{Apl} L_R^{-1}$). Para tanto se realizaram ensaios em batelada, conduzidos conforme metodologia dos frascos sacrifício de Amorim et al. (2013) que consiste em sacrificar um conjunto de frascos reatores triplicatas para análises do efluente no decorrer do tempo de degradação.

Foram avaliadas três cargas de DQO ($T_1=0,85 g DQO_{Apl} L_R^{-1}$, $T_2=1,5 g DQO_{Apl} L_R^{-1}$ e $T_3=2,0 g DQO_{Apl} L_R^{-1}$), determinando-se a eficiência de remoção (E_f) da massa de DQO (DQO_{Rem}), a constante de velocidade de decaimento da DQO (K_d) como parâmetro cinético, e o balanço de DQO em termos de DQO efetivamente transformada em metano (DQO_{CH_4}) e DQO utilizada para formação de novas células (biomassa) (DQO_{Biom}) conforme Metcalf e Eddy (2003). A DQO presente no efluente em forma de ácidos graxos voláteis (DQO_{AGV}) não convertidos em metano foi calculada pela diferença do somatório das duas últimas (DQO_{CH_4} e DQO_{Biom}). A constante K_d foi determinada considerando que em um reator de batelada a taxa de mudança de concentração do reagente é proporcional à concentração deste reagente num dado instante, admitindo-se, portanto, uma reação de primeira ordem (Eq. 1) (Metcalf e Eddy, 2003):

$$(-r) = -\frac{dS}{dt} = k_d S \quad \text{Eq. 1}$$

Onde r é a velocidade de reação ($g L^{-1} dias$), S a concentração do reagente limitante (DQO) ($g L^{-1}$), T o Tempo de detenção hidráulica (dias) e K_d a constante de velocidade para reação de primeira ordem (ou d^{-1}).

O inóculo utilizado foi o lodo anaeróbio de reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) tratando esgotos domésticos na Companhia Pernambucana de Saneamento em Petrolina-PE. A concentração do lodo foi de $5g L^{-1}$ (Bertolino et al., 2007) e a suplementação nutricional foi feita de acordo com Florêncio (1994). Os ensaios tiveram um tempo de degradação de 192 h (oito dias), com os três tratamentos em triplicata onde eram sacrificadas para análises de DQO (APHA, 2012) e pH, uma triplicata a cada 48 h, totalizando com o branco 75 frascos reatores com volume útil de 0,118 L e *headspace* de 0,026 L conforme recomendado por Aquino et al. (2007). O pH foi aferido no momento da montagem dos frascos reatores (dia zero) para verificar a neutralidade do meio. Em seguida os frascos foram vedados com tampas de borracha butírica e lacres de alumínio com o auxílio de um alicate recravador, sendo conectadas nas borrachas septos seringas cirúrgicas de 10 mL para acúmulo do biogás produzido. Os frascos foram incubados em estufa a 30°C, temperatura ideal para as bactérias constituintes do lodo (Metcalf e Eddy, 2003).

O biogás medido e coletado nas seringas a cada 48 h foi inserido em frascos coletores de gás, e posteriormente enviados ao Laboratório de Química Ambiental da Embrapa Semiárido, para análise da composição por meio de um cromatógrafo gasoso, modelo 7890A com detector do tipo FID equipado com metanador. A coluna utilizada foi a agilent Hayesep Q80/100, como gás de arraste foi utilizado o N_2 num fluxo de $25 mL min^{-1}$, o tempo de corrida foi de 11 minutos e a temperatura do detector e do forno foram 300°C e 60°C, respectivamente. Para os cálculos das concentrações de dióxido de carbono e metano foram construídas duas curvas de calibração, uma para o CO_2 (250, 500 e 1000 ppm) e outra para o CH_4 (0,5, 1 e 3 ppm). Em seguida calculou-se o volume de metano produzido e a taxa de produção de metano por $g DQO_{Rem}$ ($L CH_4 g^{-1} DQO_{Rem}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 dispõe os resultados da biodegradação, os percentuais de remoção da massa de matéria orgânica (DQO) após os oito dias de degradação, em relação ao dia zero e os parâmetros cinéticos (K_d e R^2) obtidos a partir do ajuste do modelo de primeira ordem conforme curvas de decaimento da DQO ao longo do tempo de degradação da Figura 1.

De acordo com os dados nota-se que a cinética para as cargas aplicadas nos T_1 e T_2 , foram semelhantes com ambos os tratamentos apresentando redução progressiva da DQO até 192 h, com 89% de remoção de massa de DQO ao final do tempo de degradação e mantendo pH na faixa de 6,0. Embora esses tratamentos tenham apresentado os mesmos percentuais de DQO convertidos em metano e em novas células a taxa de produção de metano por g DQO_{Rem} ($L CH_4 g^{-1} DQO_{Rem}$) diferiram, com o tratamento de menor carga de DQO_{Apl} apresentando a maior taxa. Este fato pode estar associado a substâncias não solúveis mensuradas pela DQO que, por não serem biodegradáveis não são convertidas em metano. O tratamento com maior carga de DQO_{Apl} apresentou a menor remoção de matéria orgânica e também o menor valor de pH final (4,89) valor inferior ao ideal (6,8 a 7,5) conforme Metcalf e Eddy (2003).

A taxa de produção de metano de $0,102 L g^{-1} DQO_{Rem}$ no T_1 foi a maior taxa obtida entre os tratamentos e assemelhou-se aos resultados de Cremonez et al. (2016) de $0,161 L CH_4 g^{-1} DQO_{Rem}$, tratando efluentes de fecularia, o qual possui características de matéria orgânica e acidez semelhantes ao efluente da acerola. Esta taxa de produção de metano demonstra que o efluente estudado é uma fonte potencial de bioenergia, como afirmam Khan et al. (2015) citando que os resíduos da agroindústria de frutas cítricas apresentam-se promissores para geração de bioenergia.

No ajuste da equação da cinética de primeira ordem para remoção da matéria orgânica (Figura 1) foram obtidos valores de K_d para os T_1 , T_2 e T_3 de $0,328$, $0,309$ e $0,209 d^{-1}$ respectivamente. O tratamento com menor DQO_{Apl} foi o que apresentou a maior velocidade de reação bem como o melhor ajuste à curva ($R^2 = 0,955$) demonstrando ajuste adequado do modelo. O que não ocorreu com o T_3 de maior DQO_{Apl} ($R^2 = 0,677$), fato que atribui-se à menor disponibilidade de matéria orgânica biodegradável no efluente com maior carga aplicada bem como maior acidez visto que apresentou pH ácido. Os coeficientes de decaimento do material orgânico obtidos nos três tratamentos avaliados são considerados baixos quando comparados aos apresentados na literatura para águas residuárias da suinocultura ($k = 1,52 d^{-1}$) (Matos et al., 2010) e para esgotos domésticos (K_d de $1,62 d^{-1}$) (Brasil et al., 2007). No entanto, estão de acordo com Zerrouk et al. (2015) que modelaram a digestão anaeróbia de águas residuais do processamento de frutas, concluindo que os mesmos são de menor biodegradabilidade e conversão de metano quando comparados com outros estudos apresentados na literatura, porém com potencial biodegradável anaerobiamente.

CONCLUSÃO

Para todos os tratamentos avaliados as remoções máximas de massa de DQO ocorreram após as 48 h apresentando resultados satisfatórios com valores acima de 73%, indicando que o tempo de detenção hidráulica de dois dias pode ser adotado para sistemas em bateladas tratando efluente da ultrafiltração de processamento da acerola verde com carga entre $0,85$ e $1,5 g DQO L_R^{-1}$.

A cinética da degradação mostrou que os maiores valores de K_d ocorreram para os tratamentos com as menores massas de DQO aplicada evidenciando, assim, a influência da carga orgânica. Todos os K_d foram menores que os coeficientes de degradação de esgotos sanitários, associa-se isto ao fato de que o efluente de processamento da acerola verde apresenta compostos de menor biodegradabilidade orgânica, ou seja, em sua maioria na forma particulada. Porém as remoções de DQO e a taxa de produção de metano evidenciam potencial para otimização da digestão anaeróbia, por meio de estudos que propiciem condições ambientais ainda mais adequadas para os microrganismos metanogênicos.

REFERÊNCIAS

- APHA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th ed., American Public Health Association, Washington, DC, USA, 2012.
- AMORIM, S.M; KATO, M.T; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Influence of Redox Mediators and Electron Donors on the Anaerobic Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Textile Effluent. *Clean – Soil, air, water*, v.41, p. 928-933, 2013.
- AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. **Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em lodos anaeróbios**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, n. 2, p.192-201, 2007.

- BERTOLINO S.M.; CARVALHO, C.F.; AQUINO, S.F. **Caracterização e Biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário.** Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 13, nº 3, 271-277, 2008.
- BRASIL, M. S.; MATOS, A. T.; SOARES, A. A. Plantio e desempenho fenológico da taboa (*Thypha sp.*) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistema alagado construído. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.12, p.266-272, 2007.
- CALGARO, M.; BRAGA, M. B. **Coleção Plantar: A cultura da acerola.** 3 Ed. Brasília: Embrapa, 2012.150 p.
- CREMONEZ, P. A.; TELEKEN, J. G.; FEIDEN, A.; ROSSI, E.; SOUZA, S. M.; TELEKEN, J.; DIETER, J.; ANTONELLI, J. Biodigestão anaeróbia de polímero orgânico de fécula de mandioca. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 39, n. 1, p. 122-133, 2016.
- CORRÊA, C. V.; GOUVEIA, A. M. DE S.; MARTINS, B.N.M.; JORGE, L.G.; LANNA, N. DE B. L.; TAVARES, A. N. B.; MENDONÇA, V. Z.; EVANGELISTA, R. M. Influence of ripening stages on physicochemical characteristics of acerola fruits. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 40, n. 4, p. 808-813, 2017.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, ministério da agricultura e do abastecimento. **A Cultura da Acerola.** Brasília, DF - 3ª edição rev. Ampl., 2012.
- FLORENCIO, L. 1994. **The fate of metanol in anaerobic bioreactors.** PhD thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, M. E.; FABIEL, S. P.; VILARREAL, A. W.; MENDOZA, R. B.; OCAMPO, G. Y. Residuos agroindustriales com potencial para la produccion de metano mediante La digestion anaerobia. **Revista Argentina de Microbiología**, v. 47 , n. 3, p. 229-235, 2015.
- LEIVA, M.B.; HOSSEINI KOUPAIE, E.; ESKICIOGLU, C. Anaerobic co-digestion of wine/fruit-juice production waste with landfill leachate diluted municipal sludge cake under semi-continuous flow operation. **Waste Management**, n. 34, p. 1860–1870, 2014.
- MATOS, A. T.; FREITAS, W. S.; BORGES, A. C. Dinâmica da remoção de matéria orgânica de águas residuárias da suinocultura em sistemas alagados construídos cultivados com diferentes espécies vegetais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 39, 2010c, Vitória. Anais...Jaboticabal: SBEA,2010c. CD Rom.
- METCALF E EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse.** 4 ed. New York: McGraw-Hill Book, p. 1771, 2003.
- KHAN, N.; ROES-HILL, M.; WELZ, P. J.; GRANDIN, K. A.; KUDANGA, T.; DYK, J. S. V.; OHLHOFF, C.; ZYL, W. H. E.; PLETSCHKE, B. I. Fruit waste streams in South Africa and their potential role in developing a bio-economy. **South Africa Journal of Science**, v. 111, n. 5/6, p. 1-11, 2015.
- ZERROUKI, S.; RIHANI, R.; BENTAHAR, F.; BELKACEMI, K. Anaerobic digestion of wastewater from the fruit juice industry: experiments and modeling. **Water Science & Technology**, v.72, n. 1, p.123-134, 2015.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos e resultados da biodegradação da matéria orgânica (DQO).

Trat	g DQO _{Apl} L ⁻¹	g DQO _{Rem} L ⁻¹	%Ef	%DQO _{CH4}	%DQO _{Biom}	%DQO _{AGV}	L CH ₄ g ⁻¹ DQO _{Rem}	K _d (d ⁻¹)	R ²
T ₁	0,85±0,06	0,76±0,06	89	73	16	11	0,102	0,328	0,955
T ₂	1,50±0,21	1,24±0,22	89	74	16	10	0,070	0,309	0,949
T ₃	2,00±0,13	1,45±0,13	73	60	13	27	0,045	0,209	0,677

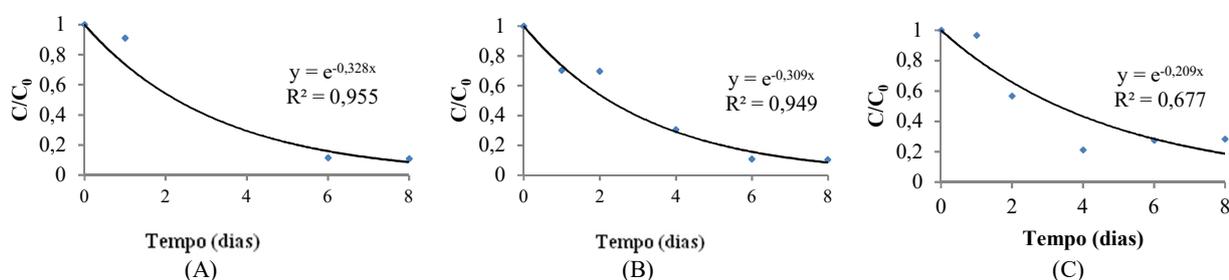


Figura 1. Curvas de decaimento da DQO na degradação do efluente da acerola verde: (A) DQO_{Apl} de 0,85 g; (B) DQO_{Apl} de 1,50 g; (C) DQO_{Apl} de 2,00 g ajustadas ao modelo de primeira ordem.