

II-422 - TRATAMENTO BIOLÓGICO DE D-LIMONENO EM REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO (RAHLF) – ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM CINÉTICA

Bruna Sampaio de Mello⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá. Pesquisadora do IPBEN (Instituto de Pesquisa em Bioenergia/IQA). Mestranda em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química *Campus* de Araraquara/SP).

Brenda Clara Gomes Rodrigues

Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Federal de Tocantins. Pesquisadora do IPBEN (Instituto de Pesquisa em Bioenergia/IQA). Doutoranda em Biotecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química *Campus* de Araraquara/SP).

Maria Angélica Martins Costa

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá. Professora Doutora do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química *Campus* de Araraquara/SP).

Samuel Conceição de Oliveira

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de São Carlos. Professor Doutor do Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ *Campus* de Araraquara/SP).

Arnaldo Sarti

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de São Carlos. Pesquisador do IPBEN (Instituto de Pesquisa em Bioenergia/IQA). Professor Doutor do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química de Araraquara/SP).

Endereço⁽¹⁾: Av. Francisco Degni, 55 - Quitandinha - Araraquara - São Paulo - CEP: 14.800-900 - Brasil - Tel: +55 (16) 3301-9867 - Fax: +55 (16) 3301-9707 - e-mail:brunamello30@gmail.com

RESUMO

O Brasil é o detentor da maior parcela da produção mundial de suco de laranja concentrado e natural. Em contrapartida a essa alta produção, são geradas grandes quantidades de efluentes líquidos que necessitam ser tratados em adequados sistemas de tratamento implantados nas indústrias cítricas, geralmente constituídos de unidades biológicas que visam remover especificamente matéria orgânica. Tais unidades não atingem as eficiências desejadas muito em função da inibição da atividade biológica pela presença de compostos tóxicos residuais, como o D-limoneno (terpeno), extraído da casca da laranja. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a degradação de D-limoneno em reator anaeróbio horizontal de leito fixo com biomassa imobilizada em diferentes suportes inertes e operado com diferentes concentrações de D-limoneno na alimentação (10-500 mg/L). Também, apresenta-se um modelo matemático simples para descrever a cinética de remoção de D-limoneno, o qual permitiu a determinação da constante aparente de remoção para cada ensaio realizado. Assim, tais estudos podem contribuir para a efetiva melhoria operacional dos sistemas de tratamento empregados pelas indústrias cítricas, aumentando a eficiência de remoção de D-limoneno e, consequentemente, causando menor impacto ambiental dos efluentes tratados.

PALAVRAS-CHAVE: D-Limoneno, Tratamento Anaeróbio, Reator Biológico (RAHLF), Modelagem Cinética, Efluente Industrial.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco de laranja concentrado e seus subprodutos, disputando com os Estados Unidos a hegemonia nesse mercado. O Estado de São Paulo concentra 80% da produção de frutas cítricas e 90% da capacidade de processamento. As regiões do Estado tradicionalmente ligadas ao setor são representadas pelos municípios de São José do Rio Preto, Limeira, Araraquara, Jaboticabal e Barretos (YAMANAKA, 2005). O processo de obtenção do suco de laranja concentrado consiste de uma série de operações unitárias industriais de grande escala. Além do suco de laranja, há vários outros

subprodutos que podem ser obtidos da laranja conforme mostra a figura 1, na qual as quantidades apresentadas estão baseadas em 100 kg de laranja.

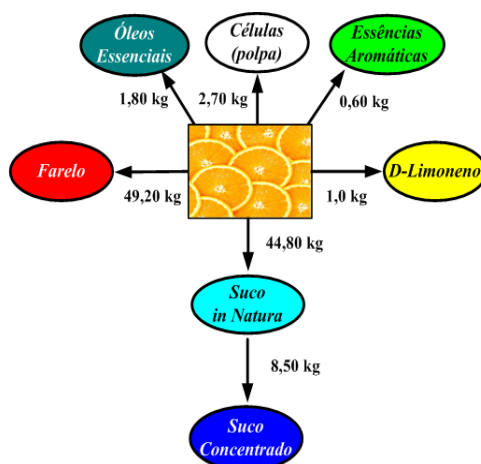


Figura 1. Quantidades teóricas de produtos e subprodutos obtidos da laranja (YAMANAKA, 2005).

De acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization/ONU), a laranja é a fruta cítrica principal no mercado global de frutas. A produção global de laranja atingiu 69 milhões de toneladas (2014) representando 8,5% da produção total de frutas. Cerca de 40 a 60% da produção de laranja é processada para a produção de suco dos quais 50%-60% acabam como resíduos (GROHMANN & BALDWIN, 1992; MARÍN et al. 2007).

Conforme a figura 1, os óleos essenciais produzidos em sua composição depende de vários fatores, principalmente da origem da planta, o que faz cada óleo ter uma composição química específica (FISHER & PHILLIPS, 2008), podendo um óleo essencial ser composto por 20 a 60 componentes químicos diferentes, o que faz dele um produto valorizado (BAKKALI et al., 2008). O principal componente é o D-limoneno, cuja concentração no óleo essencial pode variar de 32% a 98% na tangerina, 45 a 76% no limão e de 68 a 98% na laranja (MOUFIDA & MARZOUK, 2003). Como o D-limoneno é o componente mais expressivo do óleo essencial produzido da casca da laranja, ele é o responsável pelo odor que se pode sentir nas proximidades de uma planta de processamento de suco. Como pode ser notado, o D-limoneno no âmbito do processo de produção de suco de laranja, é um subproduto da cadeia produtiva. Ele está presente tanto na produção de óleos essenciais como sua específica obtenção quando da produção de farelo de polpa cítrica para ração animal ou para produção de pectina. O D-limoneno é o componente mais expressivo do óleo essencial produzido da casca da laranja e é o responsável pelo odor que se pode sentir nas proximidades de uma planta de processamento de suco. A fragrância do limoneno difere dependendo do isômero, sendo que D-limoneno tem aroma de laranja, enquanto L-limoneno o aroma de limão.

Neste processo de fabricação de farelo, o D-limoneno é obtido diretamente a partir do licor de prensagem da casca da laranja, bagaço e semente, após acerto de pH com cal. Este licor produzido é enviado a uma bateria de peneiras para a remoção de sólidos e posteriormente submetido ao processo de evaporação. Na etapa de concentração por evaporação, o D-limoneno é extraído no 1º estágio do evaporador de múltiplo efeito no condensado. Este condensado é mantido em processo de separação por decantação e o sobrenadante obtido é o D-limoneno. Vale ressaltar que a produção brasileira anual do D-limoneno é de aproximadamente de 50 mil toneladas (MARÓSTICA & PASTORE, 2007). Na figura 2 podem ser visualizados de forma esquemática os dois processos de produção de D-limoneno na indústria.

A vazão de efluentes produzida depende diretamente do volume de produção do suco de laranja, sendo que a avaliação qualitativa e quantitativa do efluente cítrico permite a adequação do nível de tratamento necessário para atingir as características requeridas para o efluente final em cumprimento à legislação vigente, atendendo aos parâmetros conforme a classificação do corpo d'água e padrões de lançamento. Os sistemas mais utilizados são lagoas facultativas aeróbias ou anaeróbias e a combinação delas. Sistemas mais compactos podem ser encontrados tais como lodos ativados convencionais (PONEZI et al., 2005) e suas variantes e sistemas anaeróbios (reatores UASB) (ELNEKAVE et al., 2012).

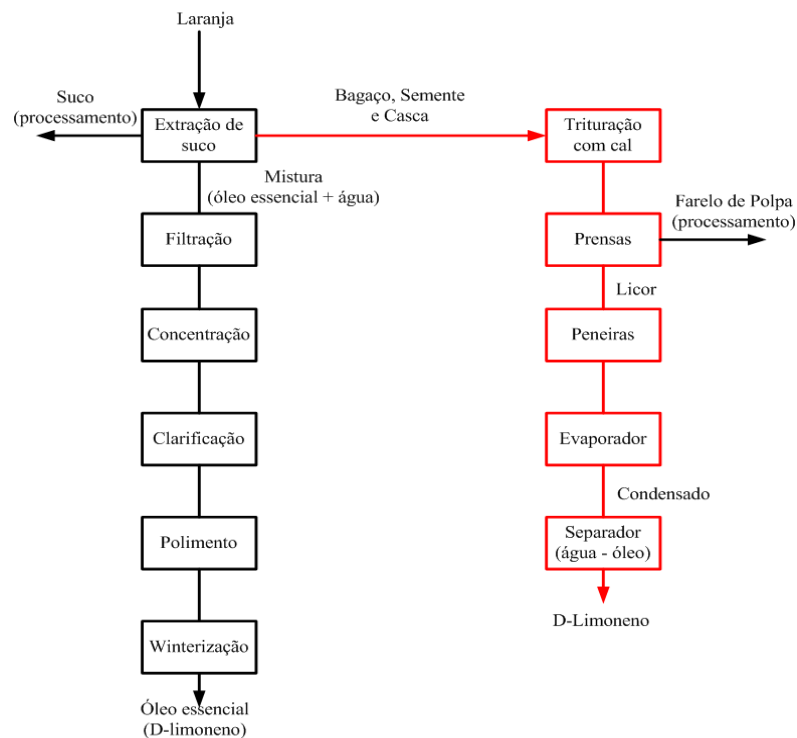


Figura 2. Processos de Produção do D-limoneno na Indústria de Suco de Laranja.

Tais efluentes gerados nas indústrias de sucos cítricos possuem alta carga orgânica, a remoção pela via biológica é realmente interessante, mas, um fator que pode prejudicar o tratamento é a presença de quantidades residuais de D-limoneno nos efluentes, agente bacteriostático, ou seja, um inibidor do crescimento de bactérias. O uso crescente do D-limoneno e sua presença em efluentes cítricos, bem como a escassez de informação sobre sua biodegradação pela via anaeróbia gera a necessidade de pesquisar o destino ambiental de tal resíduo, assim como, os processos biológicos efetivos para sua degradação.

Atualmente, os reatores anaeróbios são capazes de tratar uma diversidade de substratos, inclusive compostos recalcitrantes ou tóxicos. Os sistemas modernos têm algum mecanismo de retenção de biomassa que permite a acomodação de grande massa bacteriana em seu interior. A retenção de biomassa pode ser feita por meio dos seguintes mecanismos (ANDRADE & CAMPOS, 1999):

- Retenção de microrganismos nos interstícios existentes em leito de pedra ou outro material suporte adequado que constitui parte do reator anaeróbio com fluxo descendente e ascendente;
- Formação de região no reator anaeróbio com elevada concentração de microrganismos ativos (lodo) que deve ser obrigatoriamente atravessada pelo fluxo ascendente da água residuária a ser tratada;
- Imobilização de microrganismos mediante aderência a superfícies fixas inertes ou à superfície do material particulado (móvel).

A utilização de tecnologia com biomassa aderida ou imobilizada permite o aumento das concentrações celulares. Neste caso, o objetivo principal é incrementar o tempo de detenção celular e desta forma melhorar as relações dos diversos microrganismos, o que facilita a transferência de substratos primários e intermediários entre os vários grupos participantes do complexo processo de digestão anaeróbia. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação de D-limoneno em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) empregando diferentes suportes inertes (brita, espuma de poliuretano e carvão mineral) para imobilização da biomassa, bem como analisar o comportamento cinético da degradação do D-limoneno ao longo do reator por meio da obtenção de perfis temporais para várias concentrações aplicadas ao reator (10-500 mg/L).

MATERIAIS E MÉTODOS

O Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada foi confeccionado em PVC com comprimento (L) de 150 cm e diâmetro interno (D) de 10 cm, resultando em uma razão $L/D = 15$. O reator possui volume total de 13,7 L, sendo 12 L de volume útil reacional e 1,7 L (10 % do total) destinados à separação do biogás gerado pelo processo biológico. Amostradores intermediários foram distribuídos ao longo do comprimento do reator, espaçados de 30 cm, em posições correspondentes a $L/D = 0$ (afluente), 3, 6, 9 e 12 para coleta de amostras, além da saída ou efluente ($L/D=15$). Na figura 3 está apresentado o esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios.

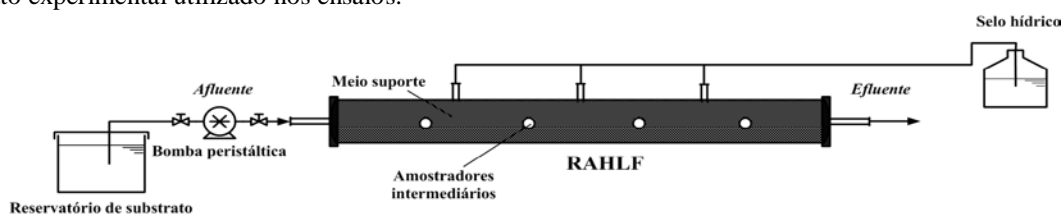


Figura 3. Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada.

No interior do RAHLF foram introduzidos materiais inertes (carvão mineral- 2kg, espuma de poliuretano - 112 g e brita - 6 kg), os quais serviram de suporte para imobilização da biomassa anaeróbia (lodo). A inoculação do RAHLF foi realizada com 2,5 L de lodo anaeróbio de Reator UASB de abatedouro de aves (33 gSST/L), sendo este mantido em contato com os materiais suportes dentro de um recipiente por 48 horas, conforme ZAIAT et al. (1994). Este reator foi mantido em ambiente com temperatura controlada de 26 ± 3 °C.

A alimentação do reator foi realizada por meio de bomba peristáltica em vazões de 0,125 L/h e 0,250 L/h, afim de atingir tempos de detenção hidráulicos de 48, e 24 h, respectivamente. O substrato (20 L) foi preparado inicialmente, diluindo-se com água de abastecimento público, o D-limoneno (fonte orgânica), extrato de carne, bicarbonato de sódio (alcalinizante) e etanol, sendo que as concentrações de D-limoneno aplicadas ao reator foram variadas (10-500 mg/L). O substrato sintético a ser utilizado nos experimentos foi composto em termos de proteínas, carboidratos e lipídios (D-limoneno/óleo essencial) de acordo com a seguinte formulação apresentada na Tabela 1 em termos de DQO. Salienta-se que o etanol foi utilizado na fase inicial para concentração de D-limoneno de 10 mg/L como co-substrato, sendo removido após esta fase. Foi mantida a concentração de 500 mg/L de DQO, sendo incrementada esta concentração pela adição de quantidades crescentes de D-Limoneno.

Tabela 1. Composição do substrato sintético para o RAHLF.

Composto Orgânico	DQO (%)	Constituintes
Proteínas	50	Extrato de carne (<i>Marca KASVI</i>)
Carboidratos	50	Etanol (<i>posto de gasolina</i>)
Lipídios*	-	D-Limoneno (<i>Solução padrão- marca Sigma Aldrich</i>)

* D-limoneno: óleo essencial

O monitoramento do RAHLF (181 dias) foi feito por meio de coleta e análise de amostras do afluente e efluente. Os parâmetros analisados foram pH, temperatura, Demanda Química de Oxigênio (DQO) bruta e filtrada (membrana 1,2 µm), de acordo com APHA (2005). As análises de Alcalinidade à Bicarbonato e Ácidos Voláteis Totais (AVT) foram realizadas conforme RIPLEY et al. (1986) e DILLALO & ALBERTSON (1961). Na Tabela 2 são apresentadas todas as condições experimentais aplicadas ao reator.

A detecção da concentração de D-limoneno em amostras de afluente, efluente e perfis temporais/espaciais do reator RAHLF foram realizadas por meio de cromatografia gasosa para avaliação da biodegradação do D-limoneno. As amostras coletadas foram filtradas e diluídas para a concentração definida de operação do reator e a curva de calibração via cromatográfica (0 - 20 mg/L) pelo uso de solução de D-Limoneno padrão (Sigma Aldrich) com 90% de enantiômeros. Vale ressaltar que a curva foi obtida sem a presença do substrato sintético a ser utilizado no reator, mas sim pela diluição com solução de etanol padrão (Sigma Aldrich). O equipamento utilizado foi o CG Agilent 7890B acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent 5977 A/MSD) com injetor automático PAL RSI 85, sendo o hélio o gás de arraste. A configuração do método foi com fluxo constante de

1mL/min (hélio) e temperatura programada da coluna (HP 5MS) de 40°C (3 min), 40°C - 100°C (10°C/min) e 100°C - 260°C (40°C/min), sendo o tempo total de corrida de 11 minutos. A temperatura do injetor 260°C e razão/split 1:100. Todos os testes para definição da curva e todas as análises referentes ao RAHLF foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química de Araraquara (UNESP).

Para efeito de verificação do comportamento cinético do processo de tratamento no reator nas várias fases de operação foram realizados perfis temporais conforme citado com a coleta de amostras no afluente, efluente e pontos intermediários, ou seja, a coleta de amostras do afluente (L/D=0), efluente (L/D=15) e em pontos intermediários (L/D= 3, 6, 9 e 12), em termos de DQO (filtrada). Estes perfis foram realizados após a estabilização do reator em termos de DQO no efluente.

Tabela 2. Etapas de operação do reator RAHLF na presença de D-Limoneno (10 - 500 mg/L).

FASE	Duração (d)	Concentração D-Limoneno (mg.L ⁻¹)	TDH (h)	Vazão (L/h)	Substrato
1	34	10	48	0,125	Sintético (etanol + Limoneno)
2	20	20	48	0,125	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
3	16	30	48	0,125	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
4	12	40	48	0,125	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
5	14	50	48	0,125	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
6	23	50	24	0,250	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
7	15	100	24	0,250	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
8	12	200	24	0,250	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
9	13	300	24	0,250	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
10	11	400	24	0,250	Sintético (s/ etanol) + Limoneno
11	11	500	24	0,250	Sintético (s/ etanol) + Limoneno

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo experimental

Pela estabilidade da unidade de tratamento iniciou-se o aumento progressivo, já na fase 1 (10 mgLimoneno/L), da quantidade de D-Limoneno, bem como a retirada do etanol (co-substrato) da alimentação, a fim de verificar o desempenho do RAHLF em termos de análises físico-químicas. Na fase 1, a quantidade de matéria orgânica (DQO = 500 mg/L) presente no substrato foi relativa a presença apenas do extrato de carne e ao D-Limoneno. Conforme observado nas Tabelas 3 e 4, várias concentrações do composto em estudo foram aplicadas, sendo reduzido o TDH aplicado ao RAHLF a partir de 50 mgLimoneno/L. Obviamente, as concentrações de matéria orgânica submetidas no reator foram crescentes para cada fase de operação devido a presença do D-Limoneno.

Durante as etapas experimentais (fase 1 até fase 11), os valores médios de DQO no afluente estiveram entre 480±28 mg/L (10 mgLimoneno/L) e 1251±120 mg/L (500 mgLimoneno/L) para as amostras brutas (DQO total) e para as amostras filtradas (DQO filtrada) de 456±37 mg/L (10 mgLimoneno/L) e 1038±13 mg/L (1000 mgLimoneno/L). Conforme as Tabelas 3 e 4, pela avaliação dos valores médios a eficiência de remoção de matéria orgânica esteve entre 70% (fase 3) e 73% (fase 11) para as amostras brutas e entre 73% (fase 6) e 75% (fase 13) nas amostras filtradas. Estes valores de eficiência foram os mais satisfatórios já que estamos expondo o reator anaeróbio somente ao D-Limoneno, como fonte principal de matéria orgânica, sendo este conhecido como um composto bacteriostático (tóxico) e de efeito inibidor.

Esse efeito inibidor é causado pela sua propriedade biocida (BAKKALI et al., 2008), além disso, alguns autores relatam que o efeito inibidor nos microrganismos ocorre devido a diminuição do processo de fosforilação oxidativa nas células (CHARTTERJEE & BHATTACHARYA, 2001). Vários estudos são encontrados, especificamente, com relatos do efeito do D-Limoneno em diferentes grupos de bactérias pertencentes à digestão anaeróbia. Assim, o D-Limoneno é comprovadamente inibitório para arqueas

metanogênicas e bactérias acidogênicas (hidrolíticas) (CASTILLEJOS et al., 2006). Metanogênicas acetoclásticas são inibidas, enquanto as metanogênicas hidrogenotróficas são mais resistentes à presença do D-limoneno (CRANE et al., 1957).

Tabela 3. Valores médios dos parâmetros analisados nos 181 dias de operação do RAHLF para as várias concentrações de D-Limoneno (5 a 50 mg/L).

Coleta	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L	40 mg/L	50 mg/L*	50 mg/L**
Alcalinidade Total (mg/L)						
Afluente	295±36	314±23	228±29	315±35	290±13	310±11
Efluente	340±42	349±31	339±25	359±24	346±17	340±17
Alcalinidade a Bicarbonato (mgCaCO ₃ /L)						
Afluente	253±37	269±29	247±34	267±42	248±14	270±12
Efluente	300±39	313±38	306±22	326±28	308±15	299±16
Ácidos Voláteis Totais (mgHac/L)						
Afluente	59±10	63±9	58±9	66±10	59±3	57±10
Efluente	57±11	57±7	46±16	47±5	53±8	58±3
DQO _{Total} (mg/L)						
Afluente	480±28	514±33	549±21	590±8	665±27	641±11
Efluente	182±8	166±7	162±13	218±11	283±12	257±13
Eficiência (%)	62	68	70	63	57	60
DQO _{Filtrada} (mg/L)						
Afluente	456±37	476±40	504±43	456±22	644±26	616±14
Efluente	169±9	154±8	147±13	204±10	266±10	245±14
Eficiência (%)	65	70	73	65	60	62

Legenda: *TDH = 48 h e **TDH = 24 h

Tabela 4. Valores médios dos parâmetros analisados nos 181 dias de operação do RAHLF para as várias concentrações de D-Limoneno (100 a 500 mg/L) para TDH de 24 h.

Coleta	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L	400 mg/L	500 mg/L
Alcalinidade Total (mg/L)					
Afluente	301±27	304±39	293±16	296±19	321±19
Efluente	341±25	348±19	345±18	347±12	362±14
Alcalinidade a Bicarbonato (mgCaCO ₃ /L)					
Afluente	260±27	260±45	251±16	250±21	280±18
Efluente	308±26	312±19	345±18	303±12	316±13
Ácidos Voláteis Totais (mgHac/L)					
Afluente	56±11	63±10	60±3	64±7	58±3
Efluente	47±10	52±5	54±6	62±6	64±2
DQO _{Total} (mg/L)					
Afluente	703±16	722±21	807±27	886±60	1251±120
Efluente	289±4	288±8	304±11	287±26	332±23
Eficiência (%)	59	60	62	68	73
DQO _{Filtrada} (mg/L)					
Afluente	684±13	703±16	792±24	838±57	1038±100
Efluente	276±7	272±19	292±15	271±25	312±29
Eficiência (%)	61	62	64	69	75

Em termos de qualidade de efluente produzido entre as fases 1 e 11, os valores médios de DQO total ficaram entre 182±8 mg/L (fase 1) e 332±23 mg/L (fase 11), com valores de DQO filtrada entre 169±9 mg.L⁻¹ (fase 1) e 312±29 mg.L⁻¹ (fase 11). Quanto à fase 3 (30 mgLimoneno/L), para o melhor desempenho obtido o valor médio foi de 162±13 mg/L (DQO total) e de 147±13 mg/L (DQO filtrada). Tais valores são superiores aos obtidos nas outras fases, ressaltando-se que proximidade entre a DQO total e filtrada no efluente indica baixa quantidade de DQO (particulada) presente no meio líquido ou até perda de biomassa do RAHLF.

Na fase 1 notou-se a estabilidade operacional do RAHLF a partir do 20^o dia de operação, tanto em termos de DQO, como em concentração de ácidos voláteis totais (AVT) no efluente com valores médios de 57±11 mgHac/L, sendo no afluente de 59±10 mgHac/L, conforme Tabela 3. Estes baixos valores de AVT no efluente mantiveram-se em todas as fases operacionais. O comportamento de geração de alcalinidade (total e/ou bicarbonato) também foi observado no reator e explica a baixa quantidade de AVT apresentada no efluente.

Em termos de alcalinidade a bicarbonato, os valores médios no afluente em relação ao efluente sempre foram superiores. Na fase 11 atingiu-se valores no efluente de 316 ± 13 mgCaCO₃/L e para o afluente de 280 ± 18 mgCaCO₃/L. Por esses parâmetros, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais, pode-se também notar a estabilidade do processo anaeróbio, diante do substrato alimentado no reator com a presença do D-Limoneno. As faixas de valores de pH no efluente estiveram entre 7,05 e 7,41, sendo que os valores no afluente entre 7,20 e 7,48.

Modelagem cinética da degradação do D-Limoneno

Para a análise cinética, admitiu-se comportamento hidrodinâmico de fluxo pistonado ideal para o reator e cinética de primeira ordem para a degradação do D-Limoneno, tendo em vista o comportamento exibido pela concentração deste componente ao longo do reator. Dessa forma, a expressão final do balanço de massa de D-Limoneno em um elemento diferencial de volume do reator é:

$$\frac{dC}{d(L/D)} = -\left(\frac{D}{\varepsilon v_i}\right)kC \Rightarrow \frac{dC}{d(L/D)} = -k_{ap}C, \quad k_{ap} = \left(\frac{D}{\varepsilon v_i}\right)k$$

onde: C é a concentração de D-Limoneno, L é o comprimento percorrido no reator, D é o diâmetro do reator, ε é a porosidade do leito, v_i é a velocidade intersticial de escoamento, k é a constante de velocidade da reação e k_{ap} é a constante aparente de remoção de D-Limoneno.

Integrando-se a equação anterior nos limites apropriados, obtém-se:

$$C = A e^{-k_{ap}(L/D)}$$

onde A é o valor da concentração de D-Limoneno na entrada do reator estimada pelo modelo.

Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros estimados, seus respectivos desvios-padrão e valores da estatística p e do coeficiente de determinação ou explicação (R^2) para avaliação da qualidade do ajuste do modelo matemático. De acordo com os dados apresentados nessa tabela, pode-se observar que os parâmetros do modelo foram estimados com boa precisão para todos os ensaios realizados uma vez que os respectivos desvios-padrão foram pequenos para todos eles.

Com relação à k_{ap} , esta mostrou-se dependente da concentração de alimentação (C_0) aplicada ao reator, apresentando um decaimento não linear com o aumento dessa concentração conforme mostrado na Figura 4, sugerindo haver uma inibição do processo de degradação do D-Limoneno por excesso de substrato. Entretanto, estudos mais conclusivos sobre essa possível inibição serão realizados futuramente.

Os valores de R^2 acima de 0.94 indicam a boa qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais para todos os ensaios realizados, significando que 94% ou mais da variância em torno da média das observações experimentais é explicada pelo modelo matemático. Além disso, o modelo matemático foi avaliado pelo teste do valor p segundo o qual, a hipótese do modelo ser inadequado é rejeitada se o valor p for menor que o nível de significância (α) adotado para o teste, usualmente igual a 0.05. Assim, de acordo com os dados apresentados na Tabela 5, o teste de falta de ajuste do modelo foi negativo para todos os ensaios realizados. Além disso, na Figuras 5 estão apresentados ilustrativamente os gráficos dos ajustes produzidos pelo modelo matemático para ensaios realizados com baixa e alta concentração, comprovando que o modelo matemático proposto representa adequadamente a cinética de degradação de D-Limoneno em reator anaeróbio horizontal de leito fixo.

Tabela 5. Valores calculados dos parâmetros (A , k_{ap}) e do coeficiente de determinação (R^2) e estatística p para o teste de falta de ajuste do modelo cinético proposto.

C_0 (mg/L)	A (mg/L)	k_{ap} (h^{-1})	R^2	p
10,3	$10,31 \pm 0,11$	$1,26 \pm 0,16$	0,99939	$3,60 \cdot 10^{-7}$
19,5	$19,51 \pm 0,10$	$1,48 \pm 0,14$	0,99988	$1,44 \cdot 10^{-8}$
26,8	$26,75 \pm 0,19$	$1,37 \pm 0,14$	0,99976	$5,62 \cdot 10^{-8}$
45,2	$45,20 \pm 0,45$	$1,08 \pm 0,08$	0,99952	$2,28 \cdot 10^{-7}$
48,2	$48,16 \pm 0,34$	$1,33 \pm 0,13$	0,99975	$6,23 \cdot 10^{-8}$
53,5	$53,52 \pm 0,48$	$1,25 \pm 0,13$	0,99961	$1,51 \cdot 10^{-7}$
114,2	$114,18 \pm 2,10$	$1,04 \pm 0,14$	0,99830	$2,72 \cdot 10^{-6}$
241,4	$240,92 \pm 9,57$	$0,56 \pm 0,07$	0,99137	$5,47 \cdot 10^{-5}$
328,8	$326,34 \pm 21,36$	$0,46 \pm 0,08$	0,97554	$3,71 \cdot 10^{-4}$
431,0	$429,61 \pm 25,50$	$0,56 \pm 0,10$	0,98024	$2,66 \cdot 10^{-4}$
504,8	$491,81 \pm 46,28$	$0,31 \pm 0,06$	0,94351	$1,28 \cdot 10^{-3}$

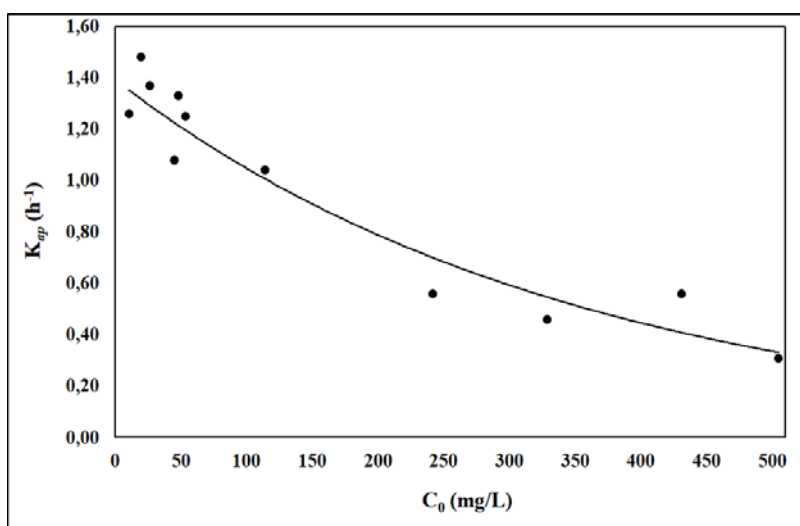


Figura 4. Comportamento da constante aparente de remoção de D-Limoneno (k_{ap}) em função da concentração de alimentação (C_0) aplicada ao RAHLF.

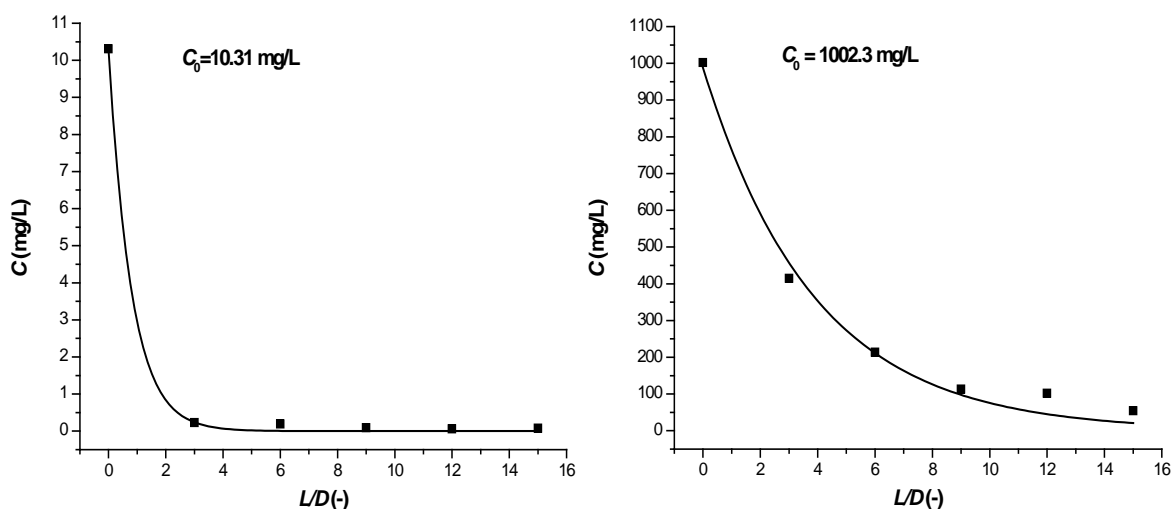


Figura 5. Gráficos ilustrativos da qualidade do ajuste do modelo matemático aos dados experimentais de degradação de D-limoneno em reator anaeróbio horizontal de leito fixo.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, o tratamento de efluentes em reator anaeróbio horizontal de leito fixo mostrou-se uma tecnologia bastante promissora para a remoção biológica eficiente de D-limoneno presente em tais efluentes, contribuindo para reduzir os impactos ambientais da indústria cítrica. Além disso, o modelo matemático proposto mostrou-se adequado para descrever a cinética de remoção de D-limoneno em RAHLF. Os resultados de remoção de matéria orgânica foram satisfatórios para as várias concentrações de D-limoneno (57 a 73%) aplicadas ao reator, mesmo este composto sendo um bacteriostático para processo biológico. A estabilidade do processo foi confirmada pela geração de AB e conseqüente consumo de AVT. As faixas de valores de pH no efluente estiveram entre 7,05 e 7,41, enquanto que no afluente estiveram entre 7,20 e 7,48. O reator foi mantido em operação em sala climatizada entre 24 e 26 °C. Todos os resultados estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - Processo nº 2015/15880-1) pelo apoio financeiro na execução da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE NETO, C.O., CAMPOS, J.R. (1999) Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J.R., coord. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Cap. 1, p.1-28.
2. APHA; AWWA; WPCF (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th edition. Washington. American Public Health Association, Washington.
3. BAKKALI, F., AVERBECK, S., AVERBECK, D., IDAOMAR, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. Food and Chemical Toxicology, 46: 446 – 475.
4. CASTILLEJOS, L., CALSAMIGLIA, S., FERRET, A. (2006). Effect of essentials oil active compounds on rumen microbial fermentation and nutrient flow in in vitro systems. Journal Dairy Science, 89: 2649–2658.
5. CHARTTERJEE, T., BHATTACHARYYA, D.K. (2001). Biotransformation of limonene by *Pseudomonas putida*. Applied Microbiology Biotechnology, 55: 541–546.
6. CRANE, A., NELSON, W.O., BROWN, R.E. (1957). Effects of D-limonene and a-D-pinene on in vitro carbohydrate dissimilation and methane formation by rumen bacteria. Journal Dairy Science. 40:1317-1323.
7. DILLALO, R. & ALBERTSON, O.E. (1961) Volatile Acids by Direct Tritation. Journal WPCF, 33: 356-365.
8. ELNEKAVE M., CELIK, S.O., TATLIER M., TUFECKI, N. (2012). Artificial Neural Network predictions of Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor performance in the treatment of citrus juice wastewater. Polish Journal Environmental Studies, 21(1): 49-56.
9. FISHER, K., PHILLIPS, C. (2008). Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? Trends Food Science Technology, 19: 156–164.
10. GROHMANN, K., BALDWIN, E.A. (1992). Hydrolysis of Orange Peel with Pectinase and Cellulase Enzymes. Biotechnology Letters, 14: 1169–1174.
11. MARÍN, F.R., SOLER-RIVAS, C., BENAVENTE-GARCIA, O., CASTILLO, J., PÉREZ-ALVAREZ, J. (2007). By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. Food Chemistry, 100:736–741.
12. MARÓSTICA, M. R., PASTORE, G. M. (2007). Biotransformação do limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. Química Nova, 20 (2): 382-387.
13. MOUFIDA, S., MARZOUK, B. (2003). Biochemical characterization of blood orange, sweet orange, lemon, bergamot and bitter orange. Phytochemical, 62:1283–1289.
14. PONEZI, A. N., DUARTE, M. T. C., FILHO, B. C., FIGUEIREDO, R. F. (2005). Análise da biodegradação dos componentes do óleo cítrico por CG/EM e análise da população microbiana de um reator de lodo ativado no tratamento de água residuária de uma indústria cítrica. Engenharia Sanitária Ambiental, 10 (4): 278-284.
15. RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986) Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. Journal WPCF, 58: 406-411.

16. YAMANAKA, T. H. (2005). Sucos cítricos: Série Produção mais limpa. CETESB, Edição ISBN, 47 páginas. Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br >. Acesso em: 14/12/2014.
17. ZAIAT, M., CABRAL, A.K.A., FORESTI, E. (1994) Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo para Tratamento de Águas Residuárias: Concepção e Avaliação Preliminar de Desempenho. Revista Brasileira de Engenharia - Caderno de Engenharia Química, 11: 33-42.