

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DO RESÍDUO DA INDUSTRIALIZAÇÃO
DA MANDIOCA EM PROCESSO COM SEPARAÇÃO
FÍSICA DE FASES**

Marcos Aparecido Paixão
Eng^o Químico, UEM, 1996
Orientadora : Prof.^a Dr.^a Célia Regina Granhen Tavares

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, como parte
dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

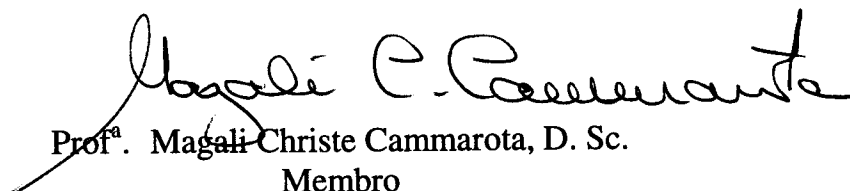
Maringá – PR - Brasil
junho de 1999


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Marcos Aparecido Paixão perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 11 de Junho de 1999.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a. Célia Regina Granhen Tavares, D. Sc.
Orientadora


Prof^a. Magali Christine Cammarota, D. Sc.
Membro


Prof^a. Rosângela Bergamasco, Dr. Eng.
Membro

PAIXÃO, MARCOS APARECIDO

Digestão Anaeróbia do Resíduo da Industrialização da Mandioca
em Processo com Separação Física de Fases [Paraná] 1999

XV, 108 p. 29,7 cm (PEQ/UEM, M.Sc., Engenharia Química,
1999)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá-PEQ

1. Digestão Anaeróbia
2. Separação de Fases
 - I. PEQ/UEM
 - II. Título (série)

À Deus, por ter estado ao meu lado e por ter me dado forças para perseguir e conquistar meus objetivos.

À minha família que tanto amo.

Meus pais, Maria e Joaquim.

Meus irmãos, Cláudio, Amauri, Flávio, Neiri, Carlos, Mariuza, Márcia, Maria José, Marcio, Renato.

Ao amor, que transforma, ensina e resgata o ser humano, que serviu de inspiração e me ensinou a ser feliz.

A amiga que adotei como irmã da qual sinto muitas saudades,
Ana Cláudia.

A Elenice, minha querida amiga, "um anjo".

Aos meus amigos que de todas as formas, conselhos, apoio, carinho e amor, deram sua amizade, João Martins, Jean C. Alanis, Douglas Cristiane, Alessandra, Caco, Renata Rocha, Anjélica, Bia.

"A vida me ensinou muitas coisas.

O maior mestre "Deus" quiou meus passos,
hora sobre nuvens, hora sobre pedras.

Nesta caminhada que ainda trilho,

encontrei e estou encontrando muitas pessoas,

amigos que colaboraram com o meu aprendizado sobre o significado de viver, respeitar e amar.

Obrigado a Deus pela oportunidade de ter encontrado vocês."

AGRADECIMENTOS

À minha amiga e professora Célia R. G. Tavares, por sua confiança, dedicação, orientação, discussões e paciência infinita.

Ao Rodrigo T. da Costa, André L. E. Bonifácio, Fábio Garcia e Fábio Lupreato, pela dedicação aos trabalhos, amizade e pelos vários momentos de discussões que elucidaram questões e enriqueceram este trabalho.

À professora Rosângela Bergamasco, pelo apoio e o carinho.

Aos professores Nehemias, Gisella, Marcelino, Nancy, Bete, Nádia, Ivo, Eneida e Fred pelo incentivo e conversas de corredor que foram muito úteis.

A todos os funcionários do PEQ/DEQ/UEM que contribuíram para a realização deste trabalho, e em especial ao “Guerra”, Donizete, Fernando, Clarice, Maria Sueli, Luiz, Orisvaldo, Solange, Osvaldo, Marilza, Edival, Luiza, Lurdes e Isabel .

À Indemil na pessoa do Eiso, por ter aberto a indústria e ter cedido o efluente para realização dos trabalhos.

À professora Bernadete Varesche USP-São Carlos, pela realização das análises de microrganismos e dicas.

À Capes e ao CNPq pelo suporte financeiro concedido para realização do curso.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra contribuíram para execução deste trabalho.

DIGESTÃO ANAERÓBIA DO RESÍDUO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DA MANDIOCA EM PROCESSO COM SEPARAÇÃO FÍSICA DE FASES

AUTOR: MARCOS APARECIDO PAIXÃO

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 11 de junho de 1999. 108 p.

RESUMO

O resíduo proveniente da prensagem de uma planta de beneficiamento da mandioca (manipueira) foi tratado por digestão anaeróbia, em processo com separação física das fases acidogênica e metanogênica.

O resíduo foi coletado na INDEMIL, indústria de farinha e fécula de mandioca, localizada no distrito de Formosa, município de Paranavaí, região noroeste do Paraná, e apresentou uma composição bastante variável, devido provavelmente à sazonalidade das coletas feitas ao longo dos experimentos. Suas principais características foram: DQO média de 56.252 mg/L; Acidez Volátil de 3.828 mg/L em CH₃COOH; Alcalinidade de 1.853 mg/L em CaCO₃; Cianeto Livre de 312,6 mg/L e pH 4,7.

O sistema com separação de fases foi composto de um reator tipo mistura completa, construído em acrílico, com capacidade de 5 litros, no qual se desenvolveu a etapa acidogênica, e de um reator híbrido (UASB + Leito Fixo), construído em PVC, com capacidade de 20 litros, no qual a etapa metanogênica foi desenvolvida.

O reator acidogênico foi mantido à temperatura ambiente e operou com tempo de retenção hidráulica (TRH) de 1 dia. A manipueira foi alimentada a este reator diluída a concentrações de 7.500 mg/L, 9.000 mg/L, 11.000 mg/L e 14.000 mg/L em DQO e com pH na faixa de 5 a 6.

O reator metanogênico operou com tempo de retenção hidráulica de 4 dias, utilizando como enchimento na seção de leito fixo pedaços de bambu seco e rígido, com tamanho de 2x2 cm, previamente esterilizados em autoclave a 150 °C. O enchimento ocupava 40 % do volume do reator metanogênico. O reator foi mantido à temperatura ambiente e em pH na faixa de 6,8 a 8,0. O afluente deste reator foi o efluente proveniente do reator acidogênico, após passar por um tanque de neutralização para a correção de pH.

Os resultados demonstram uma boa produção de biogás, com teor médio de metano de 80 %. As reduções médias de DQO e Cianeto Livre no processo como um todo foram da ordem de 96 % e 94 %, respectivamente.

A separação de fases selecionou os grupos bacterianos intervenientes no processo. Na fase acidogênica observou-se a predominância dos ácidos propiônico, n-butírico e n-valérico, com biomassa composta em sua maior parte por bacilos fermentativos, responsáveis pela redução de 90 % na concentração de cianeto livre.

Na fase metanogênica observou-se a predominância de uma vasta população microbiana de bactérias metanogênicas do gênero *methanotrix*, *methanosarcina*, *cocos* e *bacilos*, responsáveis pelos altos índices de remoção de matéria orgânica e produção de metano obtidos.

**ANAEROBIC DIGESTION OF A MANIOC PROCESSING PLANT
EFFLUENT BY A SEPARATED PHASES PROCESS**

AUTHOR: MARCOS APARECIDO PAIXÃO

SUPERVISOR: PROF^a. DR^a. CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; ZIP CODE: 87020-900–Maringá–PR, Brazil, presented on 11th June 1999. 109 p.

ABSTRACT

The effluent deriving from the pressing stage of a manioc processing plant (manipueira) was treated by anaerobic digestion process. Which one has presented acid and methane phases separation.

The effluent was collected at INDEMIL, a manioc starch and flour mill, which is located in Formosa, District of Paranavaí, Northwest of Paraná. It has presented a variable composition that probably was on account on the period collects done during the experiments. Its main characteristics were: 56,252 mg/L average COD, 3,828 mg/L of CH₃COOH volatile acid; 1,853 mg/L of CaCO₃ alkalinity; 312,6 mg/L free cyanide and pH 4,7.

The separated phases system was composed by a complete stirred 5-liter acrylic tank reactor, and by a hybrid (UASB + fixed bed) PVC reactor, where the acid and the methane stage took place, respectively.

The acidogenic reactor was kept on ambient temperature and operated with a 1-day hydraulic retention time. This reactor was fed with “manipueira” diluted to COD

concentration of 7500 mg/L, 9000 mg/L, 11000 mg/L and 14000 mg/L and pH between 5,0 and 6,0.

The methanogenic reactor operated with a 4-day hydraulic retention time, using rigid dried 2X2cm bamboo, which has been sterilized at 150°C, as packing of the fixed bed portion. 40% of the reactor volume was filled with that packing. The reactor operated under ambient temperature and pH varying from 6,8 to 8,0. The affluent of this reactor was the effluent deriving from the acid reactor, which has passed through a neutralization tank for the pH correction.

The results show a good biogas production, with a 80% average methane theor. The average reductions of COD and free cyanide by the whole process was about 96% and 94%, respectively.

The separation of the phases was responsible for the selection of the bacterial groups which influenced on the process. First, in the acid phase, was observed the predominance of the propionic, n-butyric and n-valeric acids, with biomass mainly composed by fermentative bacilli, which was responsible for 90% reduction of free cyanide concentration.

In the methane phase, on the other hand, there was a predominance of a wide microbial population of methanogenic bacteria of the genus *Methanotrix*, *Methanosarcina*, *Cocos* and *Bacilli*, which was responsible for the high indexes of organic matter removal and methane production.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
------------------------------------	----------

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 CULTURA E CARACTERÍSTICAS DA MANDIOCA.....	4
2.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS.....	7
2.2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	8
2.2.1.1 MICRORGANISMOS PARTICIPANTES DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	11
Hidrólise.....	15
Acidogênese.....	15
Acetogênese.....	16
Metanogênese.....	17
Metanogênicas acetoclásticas.....	17
Metanogênicas hidrogênotróficas.....	17
Ácidos voláteis intermediários.....	18
Aspectos termodinâmicos.....	20
Formação de metano.....	21
Coenzimas envolvidas na fase metanogênica.....	23
2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	24
Temperatura.....	24
pH.....	26
Nutrientes.....	27
Acidez Volátil.....	27
Alcalinidade.....	28
Materiais Tóxicos	29
Biogás.....	30

2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA EM SISTEMA DE DUAS FASES.....	31
Fase Acidogênica.....	34
Fase Metanogênica.....	35
2.5 TIPOS DE REATORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE DIGESTÃO	
ANAERÓBIA.....	36
Reator anaeróbio de contato	37
Filtro anaeróbio.....	38
Reator de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB)	39
Reator híbrido.....	40

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1 Substrato.....	42
3.2 Inóculo dos reatores e aclimação do lodo à manipueira de alimentação.....	43
3.3 Instalação experimental.....	43
3.3.1 Reator acidogênico.....	45
3.3.2 Decantador.....	45
3.3.3 Tanque de neutralização.....	46
3.3.4 Reator metanogênico.....	46
3.3.4.1 Material de enchimento (SAMPAIO, 1996).....	46
3.3.5 Separador gás-líquido.....	47
3.3.6 Gasômetro.....	47
3.4 Acompanhamento, controle e operação em regime contínuo do processo anaeróbio em sistema de duas fases.....	48
3.5 Métodos analíticos utilizados no acompanhamento do processo e na caracterização dos inóculos, manipueira de trabalho e mistura gasosa.....	48
Umidade, Sólidos Totais e Sólidos Voláteis.....	48
Acidez Volátil e Alcalinidade.....	48
Demanda Química de Oxigênio.....	48
Nitrogênio.....	49
Carbono.....	49
Determinação da composição do gás.....	49
Fósforo.....	49
Cianeto livre.....	49

Amônia.....	50
Ácidos Voláteis.....	50
pH.....	50
Análise das bactérias atuantes no processo.....	50

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	51
4.1 INTRODUÇÃO.....	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO.....	52
4.3 FASE ACIDOGÊNICA.....	53
4.3.1 ACIDEZ VOLÁTIL E PROPORÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS.....	53
4.3.2 ALCALINIDADE.....	57
4.3.3 RELAÇÃO AV/AL.....	59
4.3.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO.....	60
4.3.5 CIANETO LIVRE.....	61
4.4 FASE METANOGÊNICA.....	64
4.4.1 ACIDEZ VOLÁTIL.....	64
4.4.2 ALCALINIDADE.....	66
4.4.3 RELAÇÃO AV/AL.....	67
4.4.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO.....	68
4.4.5 CIANETO LIVRE.....	69
4.4.6 BIOGÁS	71
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA COM SEPARAÇÃO FÍSICA DE FASES APLICADO AO TRATAMENTO DA MANIPUEIRA	73
4.5.1 ACIDEZ VOLÁTIL.....	74
4.5.2 ALCALINIDADE.....	75
4.5.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO.....	76
4.5.4 CIANETO LIVRE.....	78
4.6 INVESTIGAÇÃO DA MICROBIOLOGIA E ROTA DA PRODUÇÃO DE METANO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA EM SISTEMA DE DUAS FASES.....	81

CAPÍTULO 5**CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....88**

5.1 CONCLUSÕES.....88

5.2 SUGESTÕES.....90

BIBLIOGRAFIA.....91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	14
Figura 2.2 - Rotas de formação de metano a partir da fermentação de substratos Complexos.....	19
Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada.....	44
Figura 4.1 – Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do reator acidogênico.....	53
Figura 4.2 – Evolução do percentual de aumento da concentração de ácidos voláteis no reator acidogênico.....	54
Figura 4.3 – Evolução do percentual de ácidos graxos voláteis no reator Acidogênico.....	55
Figura 4.4 – Evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato no afluente e efluente do reator acidogênico.....	58
Figura 4.5 – Evolução da relação AV/AL no reator acidogênico.....	59
Figura 4.6 – Evolução da concentração de DQO no efluente do reator acidogênico.....	60
Figura 4.7 – Evolução do percentual de redução da concentração de DQO no reator acidogênico.....	61
Figura 4.8 – Evolução da concentração de Cianeto Livre no afluente e efluente do reator acidogênico.....	62
Figura 4.9 – Evolução do percentual de redução de cianeto livre no reator acidogênico	62
Figura 4.10 –Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do reator metanogênico.....	64
Figura 4.11 –Evolução do percentual de redução da concentração de acidez volátil no reator metanogênico.....	65
Figura 4.12 –Evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato no afluente e efluente do reator metanogênico.....	66
Figura 4.13 –Evolução da relação AV/AL no reator metanogênico.....	67

Figura 4.14 –Evolução da concentração de DQO no afluente e efluente do reator metanogênico.....	68
Figura 4.15 –Evolução do percentual de redução da concentração de DQO no reator metanogênico.....	69
Figura 4.16 –Evolução da concentração de Cianeto Livre no afluente e efluente do reator metanogênico.....	70
Figura 4.17 –Evolução do percentual de redução de cianeto livre no reator acidogênico	71
Figura 4.18 –Evolução do percentual de CH ₄ e CO ₂ no reator metanogênico.....	72
Figura 4.19 –Evolução da temperatura e produção de biogás no reator metanogênico.....	73
Figura 4.20 –Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.....	74
Figura 4.21 –Evolução do percentual de redução da concentração de ácidos voláteis no processo anaeróbio em sistema de duas fases.....	75
Figura 4.22 –Evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato no afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.....	76
Figura 4.23 –Evolução da concentração de DQO no afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.....	77
Figura 4.24 –Evolução do percentual de redução da concentração de DQO no reator metanogênico.....	77
Figura 4.25 –Evolução da concentração de cianeto livre no afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.....	79
Figura 4.26 –Evolução do percentual de redução de cianeto livre no processo anaeróbio em sistema de duas fases.....	79
Figura 4.27 –Grupo de bactérias acidogênicas: Contraste de fase - Filamentos Acidogênicos Fermentativos.....	82
Figura 4.28 –Grupo de bactérias acidogênicas: Contraste de fase - Bacilos Acidogênicos Fermentativos.....	82
Figura 4.29 –Grupo de bactérias acidogênicas: contraste de fase de Filamentos e Bacilos Acidogênicos Fermentativos.....	83
Figura 4.30 –Contraste de fase – grupo de bactérias metanogênicas, Bacilos Delgados, Cocos, Methanosarcina e Methanotrix sp.....	84
Figura 4.31 –Grupo de bactérias metanogênicas fluorescência: Cocos e Bacilos Delgados.....	85

Figura 4.32 –Grupo de bactérias metanogênicas fluorescência: bacilos delgados.....	85
Figura 4.33 –Grupo de bactérias metanogênicas: Contraste de fase - Methanotherix.....	86
Figura 4.34 –Grupo de bactérias metanogênicas: contraste de fase – Methanotherix “feixes”	86
Figura 4.35 –Grupo de bactérias metanogênicas: Contraste de fase – Methanosarcina, “pacotes”	87
Figura 4.36 –Grupo de bactérias metanogênicas: fluorescência - Methanosarcina.....	87

ÍNDICE DE TABELAS E QUADROS

Tabela 2.1 –Características físico-químicas da manipueira.....	06
Tabela 4.1 -Características físico-químicas médias das partidas de manipueira utilizados no experimento.....	52
Quadro 2.1 -Algumas reações de oxi-redução importantes na digestão anaeróbia.....	20

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1	95
Metodologia para determinação de umidade, sólidos totais e sólidos voláteis, descrita por SILVA (1977).	
ANEXO 2	96
Metodologia para determinação de alcalinidade e acidez volátil, descrita por SILVA (1977).	
ANEXO 3	98
Metodologia para determinação da demanda química de oxigênio – DQO, descrita por TAVARES (1992).	
ANEXO 4	99
Metodologia para determinação de nitrogênio, descrita pelo instituto Adolfo Lutz (1984).	
ANEXO 5	101
Metodologia adaptada para determinação da percentagem de carbono em matéria úmida, segundo a metodologia descrita por KIEHL (1985).	
ANEXO 6	102
Condições operacionais do cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica para determinação da composição da mistura gasosa produzida.	
ANEXO 7	103
Metodologia para determinação do fósforo, utilizando o método colorimétrico segundo o instituto Adolfo Lutz (1984).	
ANEXO 8	105
Metodologia para determinação da concentração de cianeto livre, através do método da potenciometria direta, utilizando eletrodo seletivo a cianeto, segundo metodologia descrita por MARINS (1991).	
ANEXO 9	107
Metodologia para determinação de amônia metodologia descrita por ROCHA (1997).	
ANEXO 10	107
Metodologia para determinação de ácidos voláteis, segundo adaptação da metodologia descrita por SOUZA & VIEIRA (1981).	

NOMENCLATURA

AL – Alcalinidade [mg de CaCO_3/L]

AV- Acidez Volátil [mg de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{L}$]

BRN – Bactérias Redutoras de Nitrogênio

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfatos

COV – Carga Orgânica Volumétrica [Kg de DQO/ m^3 .dia]

CN^- - Concentração de Cianeto Livre [mg/L]

CNen – Concentração de Cianeto Livre à entrada do reator [mg/L]

CNsai – Concentração de Cianeto Livre à saída do reator [mg/L]

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio [mg de O_2/L]

DBO_5 – Demanda Bioquímica de Oxigênio de 5 dias sob 20 °C [mg de O_2/L]

DQO – Demanda Química de Oxigênio [mg de O_2/L]

DQOen – Demanda Química de Oxigênio à entrada do reator [mg de O_2/L]

DQOr – Demanda Química de Oxigênio removida [mg de O_2/L]

DQOsai – Demanda Química de Oxigênio à saída do reator [mg de O_2/L]

DTO – Demanda Total de Oxigênio [mg de O_2/L]

ETEs - Estação de Tratamento de Efluentes

MS – Matéria Seca

MU – Matéria Úmida

ST – Concentração de Sólidos Totais [% , mg /L]

SV – Concentração de Sólidos Voláteis [% , mg /L]

TRC – Tempo de Retenção Celular [dia, hora]

TRH – Tempo de Retenção Hidráulica [dia, hora]

U – Umidade [%]

UASB – Reator de fluxo ascendente e leito de lodo

ΔG_o – Energia livre de reação [KJ]

μM – Concentração em micro-moles por litro de solução

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O grande aumento da população mundial durante este século e a expansão das atividades industriais, agropecuárias e de serviços, causaram uma enorme pressão sobre o meio ambiente. A falta de planejamento na ocupação das áreas urbanas e rurais, associada à insuficiência ou mesmo inexistência de sistemas de tratamento de resíduos e efluentes, ocasionaram a degradação de muitos ambientes (CRAVEIRO, 1994).

Em todo o planeta, cientistas buscam soluções na busca de processos de transformação que poluam o menos possível, as tão faladas tecnologias limpas e o desenvolvimento sustentável, o que significa atender às necessidades da geração atual sem comprometer o direito das futuras gerações de atenderem às suas próprias necessidades, que devem ser satisfeitas para assegurar condições essenciais de vida a todos, indistintamente.

Trabalhos de pesquisa e os meios de comunicação em geral têm relatado sérios problemas de poluição ambiental causados por despejos de resíduos industriais nos rios, solo e ar, em diferentes regiões do globo, alertando homens da ciência, órgãos de saúde e mesmo a população para a degradação que se processa no meio circundante (MOTTA, 1985).

A implantação de sistemas de tratamento e/ou aproveitamento de resíduos tem se baseado na mentalidade de transformar um determinado resíduo em subproduto ou mesmo matéria prima para outros processos industriais, visando a diminuição de custos, seja no tratamento ou no próprio processo industrial que o gera (FERNANDES JR, 1995).

No Brasil e no restante do planeta, as décadas de 80 e 90 são um marco em que a preocupação com as questões ambientais junto às indústrias de transformação de matérias-primas tornou-se uma questão de sobrevivência no mercado.

O cidadão do mundo globalizado é consciente da devastação da natureza causada pelo homem e suas indústrias que, tardiamente, assume ônus de ser um agente ativo poluidor do mundo.

O papel dos setores de pesquisa e tecnologia é desenvolver soluções que conservem os recursos, os atualmente limitados, recursos disponíveis de água e energia, e que os renove e recicle de modo que eles não se tornem escassos às gerações futuras.

A poluição industrial pode ser caracterizada em grande parte como uma ineficiência de processo, pois resíduos quase sempre são sinônimos de matérias primas e insumos não aproveitados. Cada vez mais devemos desenvolver soluções visando processos que minimizem o consumo de matéria prima, energia e perdas por má qualidade, reduzindo o número de poluentes e o impacto destes sobre o meio ambiente.

A manipueira, água de constituição de mandioca gerada na etapa de prensagem do processo de industrialização para obtenção de farinha, enquadra-se dentre o grupo de resíduos com as características acima apresentados: é gerado em grande quantidade, possui caráter altamente poluidor e tem grande potencial de reaproveitamento.

Este resíduo é caracterizado por apresentar uma alta concentração de matéria orgânica, somado a um poder tóxico letal, devido à presença de linamarina ou glicosídeos cianogênicos que, hidrolisados, levam à formação do ácido cianídrico (HCN).

Os processos biológicos se mostraram como uma grande alternativa no tratamento deste efluente. O processo anaeróbio, particularmente, mostrou-se muito eficaz no tratamento da manipueira.

O processo anaeróbio utiliza-se de microrganismos, na ausência de oxigênio, para promover a degradação da matéria orgânica e produzir energia na forma de metano.

Pesquisas sobre o processo anaeróbio em fase única e seu comportamento vêm sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas, e apontam variações do processo em função dos grupos de microrganismos envolvidos, os acidogênicos responsáveis pela fermentação e formação de ácidos e os metanogênicos consumidores de ácidos e sintetizadores de metano. Em função destas diferenças foi proposto a separação física dos dois grupos de microrganismos

POHLAND & GHOSH (1971), GHOSH & KLASS (1978), LACERDA (1991), CRAVEIRO (1993), FERNANDES JR (1994) e SAMPAIO (1996), entre outros, são alguns dos pesquisadores que desenvolveram estudos sobre o processo anaeróbio em sistema de duas fases, com a separação física dos microrganismos envolvidos.

Este trabalho tem o objetivo de verificar a potencialidade do tratamento anaeróbio, em sistema de duas fases, do líquido do processamento da mandioca, analisando a performance das fases acidogênica e metanogênica, em função dos parâmetros que intervêm na digestão anaeróbia, dando continuidade ao trabalho desenvolvido por SAMPAIO (1996). Além de investigar a população microbiana envolvida no processo e a rota da produção de metano na digestão anaeróbia em sistema de duas fases.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CULTURA E CARACTERÍSTICAS DA MANDIOCA

A expansão da cultura da mandioca no Brasil tem sido vinculada à sua importância como alimento energético de subsistência para as populações e como forragem para os animais, e ao seu uso como matéria prima industrial para os mercados interno e externo (HERSHEY, 1991, citado por SAMPAIO, 1996).

As indústrias de processamento de alimentos são apontadas na literatura como fonte significativa de poluição ambiental, devido à grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos que geram. Isto gera um custo adicional ao processo industrial, pela necessidade de tratamento e sua remoção do local de produção.

Dentre as indústrias do processo produtivo que geram resíduos com características poluidoras, encontram-se as que beneficiam a mandioca, que geram quantidades consideráveis de resíduos sólidos e líquidos.

O processamento das raízes de mandioca, com a finalidade de produzir farinha ou fécula, dá origem à água vegetal ou manipueira, líquido de constituição da mandioca, gerado na etapa de prensagem da mesma e muito agressivo ao meio ambiente.

O custo do tratamento das águas residuárias é elevado, sendo pouco viável para indústrias de médio e grande porte e totalmente inviável para as pequenas fecularias e “casas de farinha”, existentes em grande quantidade, sendo de máxima importância buscar uma solução para este líquido.

A mandioca, também chamada de aipim ou macaxeira, pode ser encontrada sob variedades chamadas “mansas” ou “doces” que são inócuas e as “bravas” ou “amargas” que são industrializáveis, possuem cerca de 30% em fécula e seu conteúdo em umidade pode chegar a 70%.

As bravas apresentam teores acima de 100 ppm de CN⁻, quantidade que pode levar à intoxicação ou morte, homens e animais. A toxicidade decorre da presença, em todas as partes da planta, mas sobretudo nas folhas e na entrecasca, de um beta-D-glucosídeo cianogênico denominado faseololunatosídeo ou linamarina que, por hidrólise, dá origem a glucose, acetona e ácido cianídrico, em quantidades equimoleculares. Este glucosídeo é solúvel e facilmente decomposto por ação enzimática da linamarase endógena, especialmente quando as raízes são arrancadas e fragmentadas. O ácido cianídrico liberado é um dos biocidas mais potentes conhecidos, atua como inibidor da cadeia respiratória, sendo nocivo a todas as formas de vida aeróbia (LEONEL, 1994).

Alguns autores discutem, todavia, este tipo de classificação, considerando que o teor de cianeto parece estar relacionado a diversos fatores, tais como a idade da planta, continuidade do cultivo, altitude, clima e teor de nitrogênio do solo na região de cultivo, não sendo, portanto, o atributo mais adequado para a caracterização de espécies ou variedades.

LEONEL (1994) observou nas caracterizações dos meios de manipueira, uma variação crescente nos teores de cianeto livre e total nas análises da manipueira.

O processamento de uma tonelada de mandioca origina entre 300 a 600 litros de água residual “manipueira”, que apresenta elevada concentração de matéria orgânica e toxidez.

Em termos de caracterização físico-química da manipueira, LAMO & MENEZES (1979) citados por FERNANDES JR (1995), relatam que é variável, dependendo da forma de processamento das raízes, principalmente em relação a matéria orgânica e potencial tóxico.

A tabela 2.1 apresenta valores de características físico-químicas da manipueira obtidas por diferentes autores.

Tabela 2.1 – Características físico-químicas da manipueira

Características	Autores		
	ANRAIN (1983)	FERNANDES (1995)	SAMPAIO (1996)
Umidade (% MU)	93,73	94,00	94,19
Sólidos totais (% MU)	6,25	6,00	5,81
Sólidos voláteis (% MU)	5,72	5,40	5,08
Cinzas (% MU)	0,56	0,60	----
Acidez volátil (mg CH ₃ COOH/L)	2.559	3.177	10.800
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	1.515	2.390	3.610
DQO média (mg/L)	73.979	69.300	92.000
pH	4,60	6,30	4,01
Carbono orgânico (% MU)	1,80	3,50	3,21
CN livre (mg/L)	312,16	89,53	580,07
Fósforo (% MU)	0,34	253,00	0,17
Nitrogênio (% MU)	0,25	----	0,17

O Paraná, na região Sul do Brasil, é o maior produtor de mandioca. A região noroeste do estado que abrange, entre outras, as cidades de Cianorte, Cruzeiro do Oeste, Cândido Rondon, Paranavaí e Toledo, é a que concentra as maiores lavouras e indústrias de beneficiamento da mandioca, que chegam a processar 600 toneladas/dia.

As regiões Norte, Nordeste, Sudeste, Centro Oeste e Sul do Brasil, contribuem com 16%, 50%, 11%, 5%, 18% da produção nacional de mandioca, bem como de seu beneficiamento.

Na maioria das indústrias que processam mandioca, a manipueira gerada tem como destino final os rios e córregos, infiltração no solo ou fermentação em tanques abertos,

prejudicando setores produtivos como o agropecuário, que se utiliza de rios, córregos e nascentes e prejudicando a permeabilidade do solo no caso de infiltração.

Nos últimos anos tem aumentado a preocupação com a proteção do meio ambiente onde vivemos, bem como a importância com a conservação das fontes de energia não renováveis (IGLESIA, 1985).

Essa mudança de mentalidade tem feito com que resíduos que podem ser de natureza industrial, rural ou urbana, passem a ser considerados como materiais que necessitem de algum tratamento antes de serem descartados e que podem gerar alguma forma de energia. Com esse intuito, diversos processos podem ser empregados para simples tratamento ou para aproveitamento desses resíduos (IGLESIA, 1985).

Os processos biológicos têm sido uma grande opção no tratamento da manuseira, dentre eles se destaca o tratamento anaeróbio, que se utiliza de microrganismos para degradar a matéria orgânica na ausência de oxigênio.

2.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS

Na natureza a estabilização final da matéria orgânica é realizada pelas atividades vitais de bactérias e outros microrganismos que, em seu metabolismo, cindem moléculas orgânicas complexas, transformando-as em substâncias mais estáveis e simples.

Os processos biológicos são aplicados a compostos orgânicos sintetizados naturalmente, e estes sendo biodegradáveis se decompõem por atividade bacteriana. A decomposição de compostos biodegradáveis se realiza com o auxílio de enzimas específicas, nos processos de respiração e digestão.

A capacidade de sobreviver dentro de uma variedade de condições ambientais é uma das características das bactérias. Um grupo de bactérias chamadas aeróbias, só vive e se reproduz em meio que contenha oxigênio molecular livre (atmosférico ou dissolvido em água) (processo de digestão aeróbia). Outro grupo, o das bactérias anaeróbias, não necessita, por sua vez, de oxigênio livre para viver e reproduzir-se (processo de digestão

anaeróbia). Outras ainda, possuem a facilidade de utilizar ou não o oxigênio livre: são as denominadas bactérias facultativas (processos de digestão aeróbia e anaeróbia) (ROCHA, 1997).

2.2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A pesquisa básica em digestão anaeróbia ocorreu principalmente nos Estados Unidos, a partir da década de 50, e foi motivação para aplicações de otimizações e utilização por parte de vários autores, na busca por soluções para processos de tratamento de resíduos e alternativa para a produção de energia.

A primeira crise do petróleo, ocorrida em 1973, somada às suas grandes elevações de custo e às pesquisas que apontaram para sua escassez, fez com que se discutisse o potencial da digestão anaeróbia, pois além de processo de tratamento, permite simultaneamente a geração de energia na forma de biogás.

A elevação dos custos operacionais dos processos aeróbios, nos quais se gasta muita energia para fornecer a aeração necessária ao processo, promoveu uma gradual substituição, para alguns resíduos, de processos aeróbios por anaeróbios (CRAVEIRO, 1982).

POWLOSK *et al.* (1981) e LO & LIAO (1982), citados por LACERDA (1991) e FERNANDES JR (1995) relatam que a utilização do sistema anaeróbio não deve ser visto somente como um processo de tratamento dos resíduos, mas também como uma alternativa energética, pois a quantidade de combustível gerado poderá suplementar parte da energia necessária à planta de processamento, como por exemplo em aquecimento de caldeiras, acionamento de motores e geradores, substituição do gás natural, etc..

No processo anaeróbio em que a conversão de matéria orgânica dá-se em condições de ausência de oxigênio, são utilizados aceptores de elétrons inorgânicos como SO_4^{2-} (redução de sulfato) ou CO_2 (formação de metano).

A formação de metano não ocorre em ambientes nos quais oxigênio, nitrato ou sulfato encontram-se prontamente disponíveis como aceptores de elétrons (CHERNICHARO, 1997).

A produção de metano ocorre em mares, assim como nos órgãos digestivos de animais ruminantes. Estima-se que a digestão anaeróbia com formação de metano seja responsável pela completa mineralização de 5 a 10% de toda a matéria orgânica disponível na terra (CHERNICHARO, 1997).

O processo de digestão anaeróbia apresenta diversas vantagens e benefícios, sendo os principais os seguintes (CRAVEIRO, 1982):

Energia – A produção de energia na forma de biogás, constituindo-se numa fonte de energia renovável.

Tratamento – A transformação da matéria orgânica em biogás, elimina-a do resíduo, diminuindo consideravelmente o potencial poluidor desse resíduo. Durante o processo, há também grande eliminação de microrganismos patogênicos.

Biofertilizante – O efluente do biodigestor pode ter diversas aplicações, sendo uma das mais importantes o seu uso como fertilizante orgânico.

Esses benefícios, associados ao desenvolvimento de novas tecnologias de construção de biodigestores, estão aumentando cada vez mais a utilização do processo de digestão anaeróbia.

Alguns fatos históricos relevantes no estudo da digestão anaeróbia:

- É reconhecido quase universalmente que o aparecimento dos microrganismos anaeróbios data de $3,5 \times 10^9$ anos, significando o primeiro sinal de vida na Terra (HUGHES, 1980 citado por DEL NERY, 1993).

- Pasteur foi o primeiro a descrever os microrganismos anaeróbios. Por meio de seus estudos da fermentação butírica, observou a habilidade destes se desenvolverem na ausência de oxigênio, e a toxicidade provocada pelos mesmos.
- Interesse científico pela digestão anaeróbia data do século XVIII com a identificação do gás dos pântanos por Volta em 1776. A partir desta descoberta vários pesquisadores desenvolveram estudos sobre os aspectos envolvidos neste processo fermentativo.
- A primeira aplicação da digestão anaeróbia para o tratamento de resíduos se deu na França (1881), com a descoberta da fossa séptica por Louis Mouras. E foi somente em 1914 que Thum e Reichee observaram que, apesar das diversas reações que ocorrem no processo, a digestão anaeróbia se desenvolve em duas etapas principais, marcando o início dos estudos relativos às duas fases da digestão anaeróbia. Em 1916, Imhoff denominou de “Digestão Ácida e Digestão Metânica” as fases do processo (CORBELLINI, 1994).

Embora o processo de digestão anaeróbia tenha longa aplicação na história, somente nos últimos quinze anos um número muito grande de pesquisas vêm sendo desenvolvidas, objetivando melhorias na eficiência do processo por meio do conhecimento aprofundado da cinética, da microbiologia e bioquímica da digestão anaeróbia.

O termo “digestão”, comumente empregado na descrição e assimilação de todos os seres vivos, envolve as reações metabólicas de degradação e assimilação de todos os seres vivos, e as reações bioquímicas de transformação de biopolímeros em unidades menores. O termo é empregado para acentuar a obrigatoriedade destas reações serem executadas por seres capazes de elaborar enzimas necessárias ao catabolismo da matéria orgânica e sintetizarem o material utilizado no crescimento celular e manutenção do metabolismo na ausência de oxigênio (PERES, 1982).

Definições usuais de digestão anaeróbia:

- A **digestão anaeróbia** pode ser descrita de forma simplificada como um processo de dois estágios. No primeiro, um grupo de bactérias facultativas anaeróbias, denominadas acidogênicas, transforma lipídios, proteínas e carboidratos presentes na matéria orgânica em ácidos graxos de cadeia curta, especialmente acético. No segundo, esses ácidos voláteis são convertidos a gás, principalmente CH_4 e CO_2 , por outro grupo de bactérias anaeróbias denominadas metanogênicas (CRAVEIRO, 1994). A interação desses grupos de microrganismos, bactérias formadoras e consumidoras de ácidos, em um único espaço físico caracteriza o tratamento anaeróbio em fase única;
- **Digestão Anaeróbia**, processo fermentativo no qual ocorre a degradação sucessiva da matéria orgânica complexa, na ausência de oxigênio livre, por ação de uma flora microbiana de características fisiológicas distintas agindo sintroficamente, convertendo-a principalmente em CH_4 , CO_2 , H_2O , além de produtos do metabolismo celular (adaptação das definições de DEL NERY, 1993; FERNANDES JR, 1995; CHERNICHARO, 1997).

2.2.1.1 MICRORGANISMOS PARTICIPANTES DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo complexo, que envolve uma vasta população microbiana, que mantém uma relação simbiótica entre si. Grupos de microrganismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células (CHERNICHARO, 1997).



Estudos recentes mostram a existência de pelo menos nove mecanismos distintos que ocorrem em série ou em paralelo na degradação anaeróbia de substratos complexos. Para cada um desses mecanismos, há a necessidade da existência de populações

bacterianas adaptadas às condições do meio, as quais levam a efeito sua parcela de trabalho no processo (HARPER & POHLAND, 1986 citado por DEL NERY, 1993).

No trabalho de HARPER E POHLAND (1986), citado por DEL NERY (1993), são apresentadas estas nove etapas diferentes de degradação anaeróbia da matéria orgânica complexa, em que cada etapa é realizada por um grupo específico de microrganismos, apresentadas a seguir:

1. Hidrólise de polímeros orgânicos a monômeros tais como, açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos, pelas bactérias hidrolíticas.
2. Conversão de monômeros orgânicos a gases hidrogênio e dióxido de carbono, a ácidos acético, propiônico, butírico, láctico e a outros produtos como o etanol, pelas bactérias fermentativas.
3. Oxidação de produtos reduzidos a gases hidrogênio e dióxido de carbono e ácido acético, pelas bactérias acetogênicas produtoras obrigatórias de hidrogênio.
4. Fermentação acetogênica do dióxido de carbono pelas bactérias homoacetogênicas.
5. Oxidação de produtos orgânicos reduzidos a dióxido de carbono e a ácido acético, pelas bactérias redutoras de nitrato e redutoras de sulfato.
6. Oxidação de ácido acético a dióxido de carbono, pelas bactérias redutoras de nitrato e redutoras de sulfato.
7. Oxidação de hidrogênio, pelas bactérias redutoras de nitrato e redutoras de sulfato.
8. Fermentação metanogênica acetoclástica.
9. Respiração metanogênica hidrogenotrófica.

CRAVEIRO (1994) descreve quatro etapas como principais do processo anaeróbio e a ação das principais bactérias que nelas atuam.

- 1- Devido à ação das bactérias fermentativas, os compostos orgânicos complexos são hidrolisados a moléculas menores, seguindo-se a acidogênese, na qual ocorre a formação de H_2 e acetato e outros ácidos graxos de cadeia maior que o acetato.
- 2- Os ácidos graxos são convertidos a H_2 e acetato pelas bactérias acetogênicas, a acetogênese.
- 3- Parte do CO_2 e H_2 disponíveis é convertida a acetato por bactérias homoacetogênicas.
- 4- Bactérias metanogênicas reduzem o CO_2 e descarboxilam o acetato para formar metano.

CHERNICHARO (1997), descreve sucintamente as rotas metabólicas e microrganismos que participam do processo de decomposição anaeróbia em três importantes grupos, com comportamentos fisiológicos distintos, que se aplica ao estudo do presente trabalho, apresentados a seguir:

- O primeiro grupo é composto de bactérias fermentativas, que transformam, por hidrólise, os polímeros em monômeros, e estes em acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos de cadeia curta, aminoácidos e outros produtos como glicose;
- O segundo grupo é formado pelas bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio, o qual converte os produtos gerados pelo primeiro grupo (aminoácidos, açúcares, ácidos orgânicos e álcoois) em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono;
- Os produtos finais do segundo grupo são os substratos essenciais para o terceiro grupo, que por sua vez constitui dois diferentes grupos de bactérias metanogênicas. Um grupo usa o acetato, transformando-o em metano e dióxido de carbono, enquanto o outro produz metano, por meio da redução do dióxido de carbono.

Uma representação esquemática dos grupos bacterianos e fases da digestão anaeróbia é mostrada na Figura - 2.1

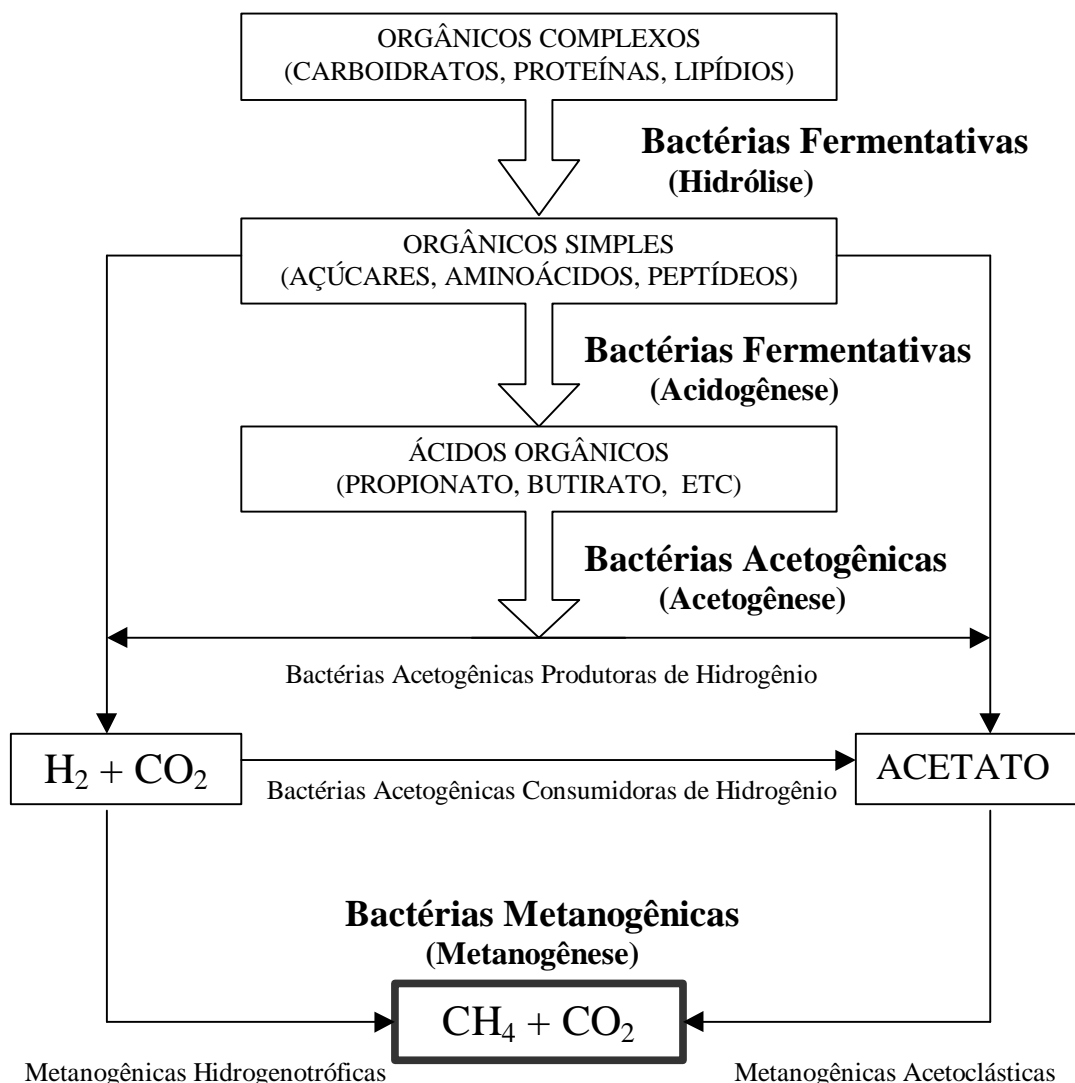


Figura 2.1 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia

Fonte: CHERNICHARO (1997)

Embora o processo de digestão anaeróbia seja simplificadaamente considerado como de duas fases, este pode ser subdividido em quatro fases principais, descritas por CHERNICHARO (1997), como a seguir:

Hidrólise

Uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de matéria particulada complexa e polímeros em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores), os quais podem atravessar a membrana celular das bactérias fermentativas. Esta conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida por meio da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas.

Na anaerobiose, a hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado (LETTINGA *et al.*, 1996 citado por CRAVEIRO, 1994):

- Temperatura operacional do reator;
- Tempo de residência do substrato no reator;
- Composição do substrato (ex.: teores de lignina, carboidratos, proteínas e gorduras)
- Tamanho das partículas;
- pH do meio;
- Concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$;
- Concentração de produto da hidrólise (ex.: ácidos voláteis).

Acidogênese

Os produtos solúveis oriundos da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, sendo convertidos em diversos compostos mais simples, os quais são então excretados pela células. Os compostos produzidos incluem ácido graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. Como os ácidos graxos voláteis são o principal produto dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas.

A acidogênese é efetuada por um grande e diverso grupo de bactérias fermentativas, a exemplo das espécies *Clostridium e bacteroides*. As primeiras constituem uma espécie anaeróbia que forma esporos podendo, dessa forma, sobreviver em ambientes totalmente adversos. As *Bacteroides* encontram-se comumente presentes nos tratos digestivos, participando da degradação de açúcares e aminoácidos. A maioria das bactérias acidogênicas são anaeróbias estritas, mas cerca de 1% consiste de bactérias facultativas que podem oxidar o substrato orgânico por via oxidativa. Isso é particularmente importante, uma vez que as bactérias anaeróbias estritas são protegidas contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; LETTINGA *et al.*, 1996 citados por CRAVEIRO, 1994).

Acetogênese

As bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas. Dessa forma, as bactérias acetogênicas fazem parte de um grupo metabólico intermediário, que produz substrato para as metanogênicas. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato.

Durante a formação dos ácidos acético e propiônico, uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. Há, porém, duas maneiras pelas quais o hidrogênio é consumido no meio: i) Por meio das bactérias metanogênicas, que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono para produzir metano; e ii) Por meio da formação de ácidos orgânicos, tais como propiônico e butírico, ácidos estes formados por meio da reação do hidrogênio com dióxido de carbono e ácido acético.

De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas. Porém, pelo menos 50 % da DQO biodegradável é convertida em propionato e butirato, os quais são posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas.

Metanogênese

A etapa final no processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas bactérias metanogênicas. As metanogênicas utilizam somente um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as metanogênicas são divididas em dois grupos principais: um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol; e o segundo que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, como a seguir:

- Bactérias utilizadoras de acetato (acetoclásticas);
- Bactérias utilizadoras de hidrogênio (hidrogenotróficas).

Metanogênicas acetoclásticas

Embora apenas poucas espécies de metanogênicas sejam capazes de formar metano a partir do acetato, estas são, normalmente, os microrganismos predominantes na digestão anaeróbia. São responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano, a partir do grupo metil do ácido acético. Pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (*Methanothrix*). O gênero *Methanosaeta* caracteriza-se por utilizar exclusivamente o acetato, tendo mais afinidade por este que as *Methanosarcinas*. Desenvolvem-se na forma de filamentos e têm grande importância na formação da trama bacteriana presente nos grânulos. Os organismos pertencentes ao gênero *Methanosarcina* e desenvolvem-se na forma de cocos, que se agrupam formando “pacotes”. São considerados os mais versáteis entre os metanogênicos, já que possuem espécies capazes de utilizar também o hidrogênio e as metilaminas (SOUBES, 1994 citado por CHERNICHARO, 1997).

Metanogênicas hidrogenotróficas

Ao contrário das acetoclásticas, praticamente todas as espécies conhecidas de bactérias metanogênicas são capazes de produzir metano a partir de hidrogênio e dióxido

de carbono. Os gêneros mais frequentemente isolados em reatores anaeróbios são: *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter* (CHERNICHARO, 1997).

Tanto as bactérias metanogênicas acetoclásticas quanto as hidrogenotróficas são muito importantes na manutenção do curso da digestão anaeróbia, uma vez que estas são responsáveis pela função essencial de consumir o hidrogênio produzido nas fases anteriores. Com isso, é propiciado o abaixamento da pressão parcial de hidrogênio no meio, tornando possível as reações de produção das acidogênicas e acetogênicas (CHERNICHARO, 1997).

Ácidos voláteis intermediários

Os ácidos graxos voláteis são formados, como produtos intermediários, durante a degradação de carboidratos, proteínas e lipídios. Os componentes mais importantes resultantes da decomposição bioquímica da matéria orgânica são ácidos voláteis de cadeia curta, como o fórmico, acético, propiônico, butírico e, em menor quantidade, o valérico e o isovalérico. Estes ácidos graxos de baixo peso molecular são denominados ácidos voláteis porque podem ser destilados à pressão atmosférica. Os ácidos voláteis representam compostos intermediários, a partir dos quais a maior parte do metano é produzida, por meio da conversão pelas bactérias metanogênicas (CHERNICHARO, 1997).

Quando uma população de bactérias metanogênicas se encontra presente em quantidade suficiente, e as condições ambientais no interior do sistema de tratamento são favoráveis, estas utilizam os ácidos intermediários tão rapidamente quanto estes são formados. Como resultado, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade naturalmente presente no meio, o pH permanece numa faixa favorável às bactérias metanogênicas e o sistema anaeróbio é considerado em equilíbrio. Entretanto, se as bactérias metanogênicas não estiverem presentes em número suficiente, ou se estiverem expostas a condições ambientais desfavoráveis, estas não serão capazes de utilizar os ácidos voláteis na mesma taxa em que são produzidos pelas bactérias acidogênicas, resultando numa acumulação de ácidos no sistema. Nestas condições, a alcalinidade é consumida rapidamente e os ácidos livres, não neutralizados, provocam a queda de pH.

Esta situação é normalmente referenciada como a de um reator azedo (CHERNICHARO, 1997).

Os mais importantes ácidos voláteis intermediários, precursores da formação do metano, são o ácido acético e o propiônico. Alguns dos vários degraus metabólicos envolvidos na degradação de um substrato complexo, a exemplo do lodo excedente proveniente de uma estação de tratamento de esgotos domésticos, são mostrados na Figura 2.2. As porcentagens mostradas são baseadas na conversão de DQO, sendo válidas apenas para a formação de metano a partir de substratos complexos, como lodo de ETEs, ou outros de composição similar. Para a completa fermentação de compostos complexos em metano, cada grupo de microrganismos tem uma função específica. Mesmo que a contribuição para o processo como um todo seja pequena, ainda assim esta é necessária para a formação do produto final. O ácido propiônico resulta principalmente da fermentação dos carboidratos de proteínas presentes, sendo que cerca de 30% do composto orgânico é convertido neste ácido, antes que possa ser finalmente convertido em metano.

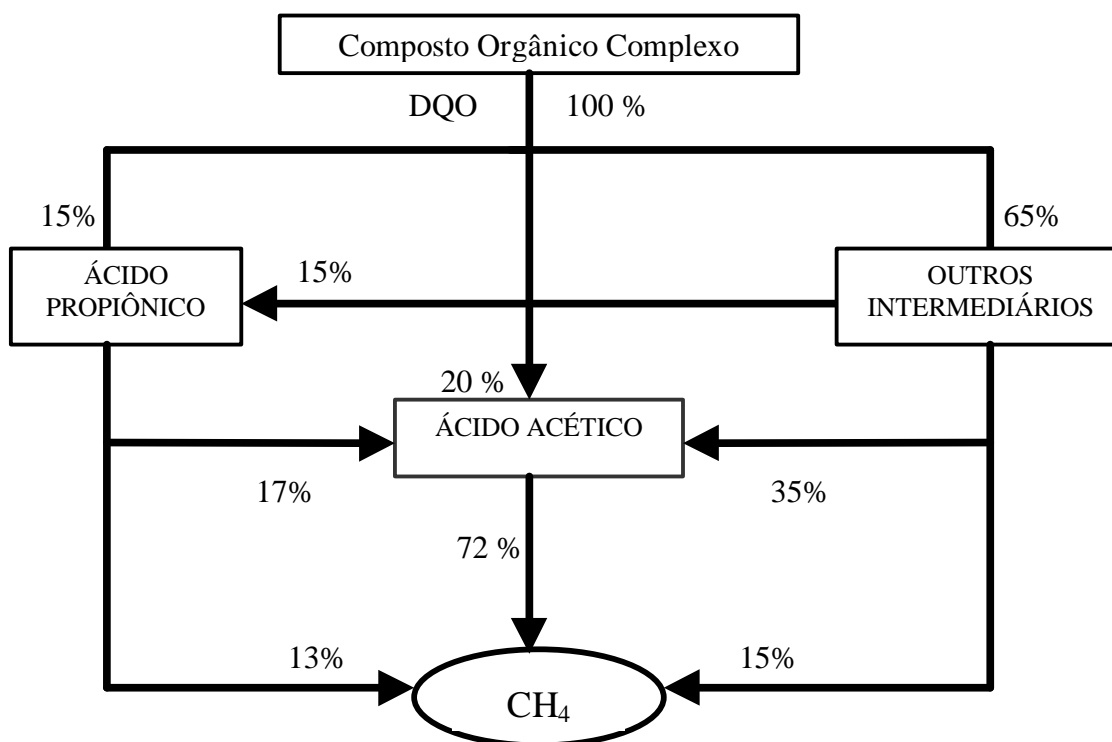


Figura 2.2 – Rotas de formação de metano a partir da fermentação de substratos complexos

Fonte: CHERNICHARO (1997)

O ácido acético é o ácido intermediário mais abundante, sendo formado praticamente a partir de todos os compostos orgânicos. No caso da degradação de substratos complexos, como lodo de ETEs, o ácido acético é precursor de cerca de 72% do metano formado e, juntamente com ácido propiônico, de cerca de 85% da produção total de metano. Uma grande proporção dos 15% restantes é resultante da degradação de outros ácidos, como o fórmico e o butírico (CHERNICHARO, 1997).

Aspectos termodinâmicos

Algumas das reações de conversão dos produtos das bactérias fermentativas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono são ilustradas no Quadro 2.1. A última coluna do quadro fornece a variação de energia livre padrão (pH=7 e pressão de uma atmosfera), considerando a temperatura de 25 °C e o líquido como sendo água pura. Todos os compostos presentes na solução apresentam uma atividade de um mol/Kg (CHERNICHARO, 1997).

Quadro 2.1 - Algumas reações de oxi-redução importantes na digestão anaeróbia

Nº	Reações de Oxidação (doadoras de elétrons)		ΔG_0 (KJ/mol)
1	Propionato → acetato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	+76,1
2	Butirato → acetato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1
3	Etanol → acetato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6
4	Lactato → acetato	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4,2
	Reações de Redução (aceptoras de elétrons)		
5	Bicarbonato → acetato	$2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104,6
6	Bicarbonato → Metano	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
7	Sulfato → Sulfeto	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-151,9

Fonte: CHERNICHARO (1997)

De acordo com os exemplos apresentados no Quadro - 2.1, percebe-se claramente que o propionato, o butirato e o etanol (reações 1, 2 e 3) não são degradados nas condições padrão assumidas, uma vez que os aspectos termodinâmicos são desfavoráveis. Todavia, as reações podem se deslocar para a direita (lado dos produtos), caso a concentração do Hidrogênio seja baixa. Na prática, isso é conseguido pela remoção contínua de H_2 do meio por meio de reações aceptoras de elétrons (ex: reações 5, 6 e 7).

Num digestor metanogênico operando de forma apropriada, a pressão parcial de H₂ não excede 10⁻⁴ atm, sendo que usualmente esta encontra-se a 10⁻⁶ atm. Nestas condições de baixa pressão parcial de hidrogênio passa a ocorrer então a degradação de propionato, butirato e etanol, liberando energia livre para o meio. Estas baixas pressões parciais só podem ser mantidas se o hidrogênio formado for rapidamente e efetivamente removido pelas bactérias consumidoras de hidrogênio (LETTINGA *et al*, 1996 citado por CHERNICHARO, 1997).

Formação de metano

Embora as rotas individuais envolvidas na formação de metano ainda não estejam completamente estabelecidas, muito progresso tem sido conseguido nas últimas décadas em direção a esse entendimento. Algumas espécies de bactérias metanogênicas são capazes de utilizar somente o hidrogênio e gás carbônico para seu crescimento e formação de metano, enquanto outras são capazes de utilizar somente o ácido fórmico, o qual é antes convertido em hidrogênio e gás carbônico. Pelo menos duas espécies de *Methanosarcina* são capazes de formar metano a partir de metanol ou ácido acético (CHERNICHARO, 1997).

Existem dois mecanismos básicos de formação de metano:

- i) pela clivagem do ácido acético;
- ii) pela redução do gás carbônico.

Estes mecanismos podem ser descritos como a seguir (CHERNICHARO, 1997):

- Na ausência de hidrogênio, a clivagem do ácido acético conduz à formação de metano e gás carbônico. O grupo metil do ácido acético é reduzido a metano, enquanto o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico:



Grupo bacteriano envolvido: metanogênicas acetoclásticas.

- Quando o hidrogênio se encontra disponível, a maior parte do metano restante é formada a partir da redução do gás carbônico. O CO₂ atua como um acceptor dos átomos de hidrogênio removidos dos compostos orgânicos pelas enzimas. Uma vez que o gás carbônico encontra-se sempre presente em excesso em um reator anaeróbio, sua redução a metano não é o fator limitante no processo. O mecanismo de formação de metano a partir da redução do dióxido de carbono é mostrado a seguir:



Grupo bacteriano envolvido: metanogênicas hidrogenotróficas.

A composição global do biogás produzido durante a digestão anaeróbia varia de acordo com as condições ambientais presentes no reator. Esta composição muda rapidamente durante o período inicial de partida do sistema e também quando o processo de digestão é inibido. Para reatores operando de maneira estável, a composição do biogás produzido é razoavelmente uniforme. Entretanto, a proporção de gás carbônico em relação ao metano pode variar substancialmente, dependendo das características do composto orgânico a ser degradado. No processo de digestão de esgotos domésticos as proporções típicas de metano e dióxido de carbono no biogás são: CH₄: 70 a 80%; CO₂: 20 a 30% (CHERNICHARO, 1997).

As metanobactérias utilizam uma gama restrita de substratos para crescimento e produção de energia. Esses microrganismos são incapazes de utilizar compostos complexos, necessitando da ação combinada de outros microrganismos, fisiologicamente distintos (CHERNICHARO, 1997).

Denominam-se de acetotróficas ou acetoclásticas as metanogênicas que, por meio da quebra do acetato, formam CO₂ e CH₄ no seu metabolismo energético (CHERNICHARO, 1997).

Uma vez que algo como 72% do metano produzido em biodigestores, a partir de substratos complexos, provém da via acetato e 28% da via H₂ + CO₂, fica evidente a importância das bactérias acetotróficas (CHERNICHARO, 1997).

O metano produzido no processo de digestão anaeróbia é rapidamente separado da fase líquida, devido a sua baixa solubilidade em água, resultando num elevado grau de degradação dos despejos líquidos, uma vez que este gás deixa o reator com a fase gasosa. O dióxido de carbono, ao contrário, é bem mais solúvel em água que o metano, saindo do reator parcialmente como gás e parcialmente dissolvido no efluente líquido (CHERNICHARO, 1997).

Coenzimas envolvidas na fase metanogênica

As bactérias metanogênicas, nas realizações de seus passos metabólicos, contam com algumas enzimas que são, em geral, específicas para esse tipo de bactéria. A maioria dessas enzimas é fundamental na bioquímica da metanogênese e a função de algumas delas ainda não está totalmente fundamentada (DEL NERY, 1993).

Algumas destas coenzimas peculiares à fase metanogênica são a coenzima 420 ou cofator 420 (F420), envolvida na transferência de elétrons; coenzima M para as reações de transferência do grupo metil e o fator B, requerido para formação de CH₄ a partir de metil coenzima M (CRAVEIRO, 1994).

A coenzima 420 apresenta forte fluorescência a 420 nm no estado oxidado, dando às metanobactérias, observadas em microscópio de epifluorescência, uma cor azul esverdeada. Essa propriedade permite detectar bactérias metanogênicas em lodos de biodigestores. O uso dessa característica para avaliar quantitativamente a concentração de metanobactérias em lodo, foi proposto por vários pesquisadores. A comprovação de que a produção específica de metano por mol de F420 é diferente dependendo do substrato considerado (formiato, hidrogênio ou acetato, por exemplo) tornou limitada ou impraticável o uso de F420 para indiretamente quantificar a concentração celular de metanobactérias (NOVAES, 1986; DOLFING, 1986 citados por CRAVEIRO, 1994).

A coenzima M contém o fator F430, composto amarelo não fluorescente, que contém níquel. Apesar das metanobactérias necessitarem também de cobalto e molibdênio, para seu crescimento, é notável que a necessidade de níquel seja dez vezes maior que a dos outros dois metais mencionados (THAUER, 1982 citado por CRAVEIRO, 1994).

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A DIGESTÃO ANAERÓBIA

Por ser a digestão anaeróbia um processo no qual vários grupos de bactérias encontram-se envolvidas, com características diferenciadas, os parâmetros de controle e operação aplicados também diferem significativamente.

Um habitat natural não implica num ambiente não afetado pelas atividades humanas, mas sim em um ambiente no qual as espécies que compreendem a população microbiana, sejam aquelas selecionadas pela interação com o ambiente e com elas mesmas (CHERNICHARO, 1997).

Tanto as características nutricionais, físicas e químicas do meio influenciam o crescimento microbiano, e podem variar rápida e frequentemente. Em geral, fatores nutricionais e físicos atuam como agentes seletivos, enquanto que os fatores químicos podem ou não ser seletivos.

A digestão anaeróbia é particularmente suscetível a um controle rigoroso das condições ambientais, uma vez que o processo requer uma interação das bactérias fermentativas e metanogênicas. Dessa forma, o sucesso do processo depende de um balanço delicado do sistema ecológico. Atenção especial deve ser dispensada às bactérias metanogênicas, consideradas as mais vulneráveis às mudanças das condições ambientais (CHERNICHARO, 1997).

Os principais parâmetros de acompanhamento do processo de digestão anaeróbia e seus efeitos encontram-se abaixo descritos.

Temperatura

Dos fatores físicos que afetam o crescimento microbiano, a temperatura é um dos mais importantes na seleção das espécies. Os microrganismos não possuem meios de controlar sua temperatura interna e, dessa forma, a temperatura no interior da célula é determinada pela temperatura ambiente externa (CHERNICHARO, 1997).

A faixa de temperatura para organismos metanogênicos é a mais ampla possível, havendo relatos da ocorrência de crescimento desde 4 °C até 75 °C.

ZEHNDER (1982) citado por CRAVEIRO (1994), relata que a formação biológica de metano pode ocorrer numa faixa muito ampla de temperatura na natureza, de cerca de 0 °C a 97°C.

A digestão anaeróbia pode ser conduzida em temperaturas mesofílicas, entre 30 e 40 °C, com ótimo a 35 e 37 °C; termofílicas, entre 45 e 65 °C, com ótimo a 57 e 62 °C e psicofílica, entre 10 e 20 °C (MCCARTY, 1964a; MCARTY, 1964b; LAPP *et al.*, 1975; HUGUES, 1980; VAN VELSEN & LETTINGA, 1980; COOBS, 1981; LETTINGA *et al.*, 1981; WARD, 1981; SOUZA, 1984 citados por CAMPOS, 1987).

Valores ótimos de temperatura não correspondem ao máximo de energia (produção de metano) obtida no digestor, sob forma de biogás, pois a energia requerida para manter o processo a uma determinada temperatura, supera em termos de custos energéticos, o volume de biogás produzido, como consequência do elevado custo para manter a referida temperatura (SAMPAIO, 1996).

HAWKES (1979) citado por SAMPAIO (1996), demonstrou que ótimos valores de energia situam-se entre 20 °C e 25 °C.

As bactérias metanogênicas são sensíveis às variações na temperatura, especialmente às elevações, que devem ser sempre evitadas (FERNANDES JR, 1995).

Entre as bactérias formadoras de metano predominantes em digestores anaeróbios operados na faixa mesofílica estão as dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanotrix*, as quais utilizam o acetato para formação de metano.

pH

Enquanto as bactérias acidogênicas operam eficientemente numa ampla faixa de pH, as metanobactérias são mais sensíveis. O pH é resultado de diversos equilíbrios químicos que se estabelecem no reator ou que são impostos pela adição externa de substâncias alcalinas (CRAVEIRO, 1994).

As bactérias produtoras de ácidos têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 5,0 e 6,0, tendo uma tolerância maior a valores baixos de pH. Dessa forma o controle de pH objetiva principalmente a eliminação do risco de inibição das bactérias metanogênicas pelos baixos valores de pH, evitando assim a falha no processo (CHERNICHARO, 1997).

Um dos principais problemas de estabilidade do processo de digestão anaeróbia é a queda dos valores de pH. Quando estes chegam a valores inferiores a 6,5 durante a fase metanogênica, podem causar toxidez e prejudicar as metanobactérias, cujo pH ótimo é de 6,8 a 7,2, podendo em último extremo comprometer todo o material em digestão (SAMPAIO, 1996).

O pH é muito importante para o crescimento de bactérias metanogênicas. A concentração hidrogeniônica tem grande influência na atividade destas bactérias, sendo que a faixa de 6,4 a 7,2 é tida como ideal por diversos autores (SOUZA, 1982; MCCARTY, 1964; VAN VELSEN & LETTINGA, 1980; VAN VELSEN, 1979; KEENAN & LA GREGA, 1976; VIEIRA & SOUZA, 1982; HUNGATE, 1982; PERES, 1982 citados por MOTTA, 1985). Abaixo de pH 6,0 e acima de 8,0 a taxa de crescimento desses organismos cai bruscamente (PERES, 1982 citado por MOTTA, 1985). Para valores de pH elevados a acentuada redução da concentração de dióxido de carbono livre no meio, ocasiona a diminuição da produção de biogás (BAKER, 1956 citado por MOTTA, 1985).

O pH ótimo depende do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão, como também do tipo de substrato (CHERNICHARO, 1997).

Nutrientes

O processo anaeróbio se baseia no crescimento microbiano, que depende do desenvolvimento das bactérias. Para que este desenvolvimento seja satisfatório, as bactérias necessitam de substâncias orgânicas como fonte de carbono e energia, e de nitrogênio, fósforo e uma série de elementos minerais como S, K, Na, Ca, Mg, e Fe em pequenas quantidades para um ótimo crescimento celular (SAMPAIO, 1996).

Alguns resíduos, como lodo de esgoto, geralmente contêm todos os nutrientes necessários em quantidades suficientes, ao passo que para outros é necessário uma correção do meio (CRAVEIRO, 1994).

O substrato deve apresentar todos os elementos necessários ao crescimento dos organismos, em particular carbono, nitrogênio e fósforo. Em geral, aceita-se como ótima uma relação C/N/P da ordem de 150/5/1. No caso de excesso de nitrogênio, é possível ocorrer acúmulo na forma amoniacal, que pode assumir níveis tóxicos para as bactérias (MOLINA, 1983 citado por FERNANDES JR, 1995).

Segundo SIEVERS & BRUNE (1978) citados por FERNANDES JR (1995), é possível obter um volume maior de metano quando o biodigestor é operado com substrato de elevada relação C/N.

No caso de se operar com baixa relação C/N no substrato, embora a produção gasosa seja menor, o biodigestor mostra-se mais estável, devido ao maior poder tampão, que aumenta consideravelmente a capacidade de ajuste por ocasião dos incrementos de carga orgânica.

Acidez Volátil

A medida dos ácidos voláteis é o parâmetro que fornece, juntamente com a medida do gás produzido, a indicação mais imediata do funcionamento do processo anaeróbio e deve ser acompanhada com muito rigor e atenção (VIEIRA & SOUZA, 1981 citados por SAMPAIO, 1996).

A digestão anaeróbia é um processo composto de várias etapas sucessivas. Numa delas há a formação de ácidos graxos de cadeia curta, como o ácido acético, propiônico, butírico, etc., conhecidos como ácidos voláteis. Se houver um desequilíbrio entre as várias etapas sucessivas, pode ocorrer o acúmulo desses ácidos voláteis (CRAVEIRO, 1982).

Um acúmulo excessivo desses ácidos pode causar inibição das metanobactérias, normalmente esse acúmulo ocasiona queda do pH, o que torna difícil precisar se a inibição ocorre devido ao acúmulo desses intermediários ou ao próprio pH. Quando se mantém um tamponamento adequado, concentrações de 6.000 a 8000 mg/L podem ser toleradas sem evidências de inibição (MIGNONE, 1978 citado por CRAVEIRO, 1982).

Alcalinidade

A alcalinidade, em digestores anaeróbios, representa a expressão do poder tampão do meio, por meio do qual são neutralizados os aumentos excessivos de acidez volátil (KEENAN & LA GRECA, 1976; MCCARTY, 1964 citados por MOTTA, 1985).

A alcalinidade é atribuída à sais de bicarbonato, como os de amônia, cálcio e magnésio, resultantes da degradação de proteínas e materiais graxos contidos na matéria orgânica original. Estes sais produzem um tamponamento natural que se apresenta constante e em valores ao redor de 3.000 e 4.000 mg/L., expressos em bicarbonato de cálcio, em digestores anaeróbios bem estabilizados (MCCARTY & MCKINNEY, 1981 citados por MOTTA, 1985).

Assim, se a quantidade de ácidos voláteis é pequena, a alcalinidade total é praticamente igual à alcalinidade em bicarbonato. Contudo, quando os ácidos voláteis aumentam são neutralizados pela alcalinidade em bicarbonato e forma-se a alcalinidade devida à presença dos ácidos voláteis. Nesse caso a alcalinidade total é devida tanto a alcalinidade em bicarbonato como à alcalinidade em ácidos voláteis (VIEIRA & SOUZA, 1981 citados por CAMPOS 1987).

Diversos autores acentuam que um índice do bom funcionamento do processo em reatores é a relação entre a concentração de acidez volátil e a alcalinidade presentes.

Esses autores indicam que a faixa ideal para esta relação (acidez volátil/alcalinidade), situa-se em torno de 0,1 a 0,3 (SILVA, 1977; SALLES FILHO, 1985; KEENAN & LA GREGA, 1976 citados por MOTTA, 1985). STEIN & MALONE (1980), SALLES FILHO (1985), citados por MOTTA (1985) consideram que a relação 0,4 indicaria condições de desestabilização, 0,5 distúrbios no sistema e 0,8 e acima colapso total.

Os valores de ácidos voláteis e alcalinidade total variam com o tipo de resíduo que está sendo digerido, com as condições operacionais impostas e com o tipo de reator.

Materiais Tóxicos

Praticamente qualquer substância pode ser estimuladora, inibidora ou tóxica ao processo biológico. O efeito observado dependerá da concentração da substância no reator e eventualmente da relação entre sua concentração e a da fonte de carbono. Naturalmente que a forma como é operada uma estação de tratamento anaeróbio, também é importante para a eventual ação deletéria de uma dada substância presente no efluente a ser tratado (CRAVEIRO, 1994).

A adequada degradação dos esgotos orgânicos por qualquer processo biológico depende da manutenção de um ambiente favorável para os microrganismos, incluindo o controle ou a eliminação de materiais tóxicos. Uma vez que qualquer composto em concentrações suficientemente elevadas pode ser tóxico, a toxicidade deve ser discutida em termos de níveis tóxicos ao invés de materiais tóxicos (CHERNICHARO, 1997).

Segundo SOUZA (1982) citado por FERNANDES JR (1995), a toxicidade é relativa e depende de diversos fatores como: concentração, pH, Temperatura, etc. Segundo FERNANDES JR (1995), apesar da recuperação das bactérias às sobrecargas de tóxicos ser extremamente lenta, as mesmas podem adaptar-se a eles e ainda chegar a degradá-los.

Os principais agentes tóxicos ao processo anaeróbio são oxigênio, sulfetos, amônia, compostos clorados e aromáticos, metais pesados e alcalino-terrosos (SAMPAIO, 1996).

Se o aumento da concentração de elementos tóxicos for lento e bem controlado, pode-se adaptar o processo a concentrações surpreendentemente elevadas de substâncias indesejadas (SOUZA & VIEIRA, 1981 citado por SAMPAIO, 1996).

No caso específico do cianeto, CAMERON & ROCH (1980) e LIMA (1986) citados por FERNANDES JR (1995), relatam que nas concentrações acima de 40 mg/L esse radical é inibidor. Entretanto, com o tempo, as bactérias tendem a adaptar-se e reativar o sistema.

MOTTA (1985) confirma o catabolismo de cianeto por vias biológicas sem, no entanto, precisar ainda qual o mecanismo bioquímico utilizado nesta degradação.

VAN VELSEN (1979) citado por MOTTA (1985), relata que concentrações de nitrogênio amoniacal entre 50 e 200 mg/L têm efeito benéfico sobre o processo anaeróbio, principalmente por que trata-se de nutriente essencial para os microrganismos anaeróbios. Em concentrações maiores, entre 1500 e 3000 mg/L, o nitrogênio amoniacal pode causar inibição quando o pH encontra-se acima de 7,4, e concentrações acima de 3000 mg/L são consideradas tóxicas sob qualquer valor de pH.

Biogás

A produção e a composição dos gases são dos mais importantes parâmetros de avaliação da digestão anaeróbia (VIEIRA & SOUZA, 1981; GWATKIN *et al.*, 1986 citados por CAMPOS, 1987).

Quando um digestor está operando normalmente há uma constância nas medições de biogás. Mudanças na composição ou na taxa de produção podem indicar condições de desequilíbrio na digestão (MCCARTY, 1964; SCHROEDER, 1977 citados por CAMPOS, 1987), o que ocorre antes mesmo que qualquer alteração na quantidade de ácidos voláteis seja observada, isto porque o problema se reflete inicialmente nas bactérias metanogênicas e somente depois disso é que os ácidos voláteis passam a se acumular, pois continuam a ser formados mas deixam de ser consumidos (CAMPOS, 1987).

A quantidade de gás produzida pode ser expressa em termos de m^3 gás/Kg de sólidos voláteis injetados ou convertidos, L gás/g de sólidos injetados ou convertidos, volume de gás/ volume de reator x dia, ou ainda m^3 gás/Kg DQO (CAMPOS, 1987).

Segundo ANDERSON *et al.* (1982), citado por FERNANDES JR (1995), a degradação da matéria orgânica em metano pode ser obtida calculando-se 350 ml CH_4 (CNTP) por 1 g de DQO destruído. Esse valor de conversão é obtido quando o resíduo apresenta uma relação DBO/DQO maior que 0,5, pois as relações menores que 0,5, indicam presença de quantidades apreciáveis de compostos não biodegradáveis, porém oxidáveis quimicamente.

Normalmente, os gases produzidos contêm de 57 a 70 % de CH_4 , sendo o restante constituído principalmente por CO_2 (27 a 45 %), eventualmente algum teor de H_2S e traços de N_2 e H_2 . Como a produção desses gases faz parte da degradação da matéria orgânica, assim que produzidos são eliminados rapidamente, o que permite produção contínua e sem acúmulo (FERNANDES JR, 1995). Considerando este aspecto, ANDERSON *et al.* (1982) citado por FERNANDES JR (1995), relatam que a taxa de produção gasosa e a qualidade de biogás produzido são indicadores sensíveis da inibição da metanogênese, sendo comumente utilizadas para acompanhamento do processo.

2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA EM SISTEMA DE DUAS FASES

A operação eficiente dos processos anaeróbios convencionais requer uma perfeita harmonia entre as bactérias produtoras de ácidos e suas consumidoras, as metanogênicas, pois ambas estão presentes num mesmo espaço físico. Segundo dados experimentais, o potencial metabólico máximo dos grupos microbianos envolvidos dificilmente é obtido nesta condição, causando decréscimo na eficiência e eventuais problemas de instabilidade (GHOSH *et al.*, 1985 citado por FERNANDES JR, 1985).

Vários autores pesquisaram o processo anaeróbio em sistema de fase única neste século. Alguns destes concluíram que o fato de ter-se dois grupos de bactérias, as formadoras e as consumidoras de ácidos, que possuem diferentes necessidades

nutricionais, sensibilidade ao meio e velocidades de reação em um mesmo meio, instabilizava o processo dificultando assim a manutenção do estado estacionário.

As causas de instabilidade do sistema são atribuídas ao acúmulo de ácidos voláteis, promovido pelo maior número de bactérias fermentativas atuando sobre a matéria orgânica presente no resíduo, ocasionando a queda nos valores de pH, volume de gás gerado e no percentual de metano produzido no biodigestor (SAMPAIO, 1996).

Considerando os aspectos e efeitos inibitórios dos metabólicos intermediários, BABBIT & BAUMANN (1958) citados por FERNANDES JR (1995) foram os primeiros a sugerir o processo de digestão anaeróbia com separação em dois ou mais estágios.

POHLAND E GHOSH (1971), citados por SAMPAIO (1996), propuseram a separação dos grupos de bactérias acidogênicas e metanogênicas, fazendo com que cada um atue em meios físicos diferentes para melhor atender as suas características. Este modelo torna possível manter condições ótimas de desenvolvimento para cada grupo, melhorando em geral o desempenho do processo

As pesquisas demonstram ser viável o processo de digestão anaeróbia com separação física de fases. Sua estabilidade é superior em relação ao processo convencional em fase única, seu custo de implantação é baixo, apresenta uma maior velocidade na destruição da matéria orgânica e uma maior produção de metano (GHOSH & KLASS, 1978).

FERNANDES (1995) e SAMPAIO (1996), entre outros, verificaram ser uma grande opção o tratamento do resíduo da industrialização da mandioca por meio do processo de digestão anaeróbia com separação física de fases, analisando importantes parâmetros que nele intervêm.

O processo consiste do uso de dois reatores ligados em série: um para a fermentação acidogênica e o outro para a fermentação metanogênica (JOERGENSEN, 1978; DE LA TORRE & GOMA, 1981; PIPYN & VERSTRAETE, 1981; GHOSH *et al.*, 1985; CHAVADEJ, 1988; KISSALITA *et al.*, 1989 citados por FERNANDES JR, 1995).

O primeiro reator é alimentado com água residuária bruta ou pré-condicionada, onde deve ocorrer a fermentação pelas bactérias acidogênicas cujos principais produtos são ácidos voláteis de um a seis carbonos em sua cadeia molecular e etanol. No segundo reator ocorrerá a conversão desses ácidos orgânicos a outros produtos como o ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono. A partir desses produtos serão produzidos dióxido de carbono e metano, pelas bactérias metanogênicas (DEL NERY, 1993).

As condições ambientais no primeiro reator são controladas para remover o crescimento e proliferação das bactérias acidogênicas enquanto no segundo reator, que recebe o efluente do primeiro, o ambiente deve ser ótimo para as metanogênicas (GHOSH *et al.*, 1985 citado por FERNANDES, 1995).

O sucesso da aplicação da digestão anaeróbia em duas fases depende da separação e manutenção de culturas dominantes de bactérias acidogênicas e metanogênicas em cada um dos reatores (DEL NERY, 1993).

A separação de fases não faz com que ocorra a eliminação total de todas as espécies de bactérias metanogênicas do digestor da fase ácida e vice-versa (GHOSH, 1975 citado por DEL NERY, 1993).

Segundo COHEN *et al.* (1979) citado por FERNANDES (1995), os benefícios potenciais da separação de fases, em comparação a sistemas de uma única fase, são: Otimização. Possibilidade de manutenção das condições ótimas para cada grupo microbiano e concomitante aumento na taxa de conversão do substrato, que por sua vez permite uma redução no volume do reator; Aumento da estabilidade, por meio de controle apropriado de carga orgânica no reator metanogênico, adaptação mútua das bactérias formadoras de ácidos e metano, evitando-se os prejuízos na produção gasosa ocasionadas pelos baixos valores de pH ou acúmulo de ácidos graxos voláteis.

Fase acidogênica

Essa fase envolve diversas espécies de microrganismos fermentativos que, como um grupo complexo, hidrolisam polissacarídeos e degradam seus produtos a uma mistura de ácidos orgânicos, H_2 e CO_2 (MOSEY, 1983 citado por FERNANDES JR, 1995).

As bactérias acidogênicas possuem uma taxa de crescimento muito maior que a das bactérias metanogênicas. Neste sentido, aplica-se no reator da primeira fase um baixo tempo de retenção celular, normalmente por meio da imposição de baixos tempos de retenção hidráulica, promovendo assim a perda do lodo metanogênico. Não havendo no reator de primeira fase lodo metanogênico suficiente para ocorrer a metanogênese, a reação bioquímica predominante será a acidificação do substrato com conseqüente crescimento de lodo acidogênico, caracterizando a primeira fase (DEL NERY, 1993).

Segundo JOERGENSEM (1978) citado por FERNANDES JR (1995), as bactérias acidogênicas são mais resistentes às mudanças no meio, porque representam um número variado de espécies capazes de utilizar vários substratos e que fermentam sob as mais diferentes condições.

Além das bactérias hidrolíticas e fermentativas, o estágio da acidogênese envolve mais dois grupos de bactérias: as acetogênicas produtoras obrigatórias de H_2 , que usam ácidos graxos voláteis, principalmente propionato, ácidos graxos saturados de cadeias longas e ácidos aromáticos, produzidos na fase inicial da acidogênese e convertendo-os à ácido acético, CO_2 e H_2 (PIPYN & VERSTRAETE, 1981 citado por FERNANDES JR, 1995); e as homoacetogênicas, capazes de produzir acetato como único produto da fermentação de açúcares ou a partir da mistura gasosa H_2 - CO_2 (BRYANT, 1979 citado por FERNANDES JR, 1995).

O substrato proveniente do reator acidogênico deve ser eficientemente acidificado, para que não haja crescimento excessivo de lodo acidogênico no reator (DEL NERY, 1993).

Fase Metanogênica

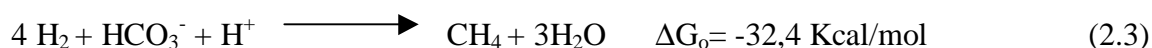
O reator de segunda fase deve operar com maior tempo de retenção celular, de maneira a permitir o crescimento preferencial de organismos acetogênicos e metanogênicos, estes últimos responsáveis pela conversão final a metano.

As bactérias metanogênicas, também conhecidas como arqueobactérias, são caracterizadas como um grupo distinto entre as espécies decompositoras, ocupando diferentes ambientes extremamente hostis na natureza e consideradas representantes das formas mais primitivas da vida celular no planeta (JAWETZ *et al.*, 1982 citado por FERNANDES JR, 1995).

Esta diferenciação é pautada em diversos aspectos: são os únicos seres capazes de transformar acetato e hidrogênio em produtos gasosos como CO₂ e CH₄; são organismos heterogêneos em forma e estrutura; e são capazes de utilizar hidrogênio para reduzir carbono a metano (LIMA, 1996; CLARENS & MOLETTA, 1990 citados por FERNANDES JR, 1995).

Quanto à morfologia, incluem cocos e agrupamentos de cocos (pseudosarcina), bacilos com variedade de formatos e espirilos (JONES *et al.*, 1987 citado por FERNANDES JR, 1995).

A metanogênese realizada pelas metanogênicas hidrogenófilas é aproximadamente quatro vezes mais energética que a partir do acetato, conforme pode ser visto nas equações abaixo. Apesar disso, essa via de formação é responsável por apenas 30% do metano formado (MOLINA, 1983 citado por FERNANDES JR, 1995).



A concentração de acetato, assim como sua influência sobre a degradação de outros ácidos graxos, tem sido objeto de estudo.

Este ácido é usualmente o metabólito predominante e precursor direto de cerca de 70% do CH₄ formado, de acordo com um balanço derivado principalmente do obtido pela redução de CO₂ (BARESI *et al.*, 1978; BRYANT, 1979; CHATRAIN & ZEIKUS, 1996; YANG & GUO, 1990; CLARENS & MOLETA, 1990; OTSUBO *et al.*, 1992 citados por FERNANDES JR, 1995). Segundo BRYANT (1979) citado por FERNANDES (1995), apesar de grande parte de acetato ser convertido, as bactérias metanogênicas acetoclásticas crescem muito lentamente nesse substrato.

As metanogênicas são estritamente anaeróbias, e por isso em culturas puras, qualquer traço de O₂ pode ser extremamente prejudicial. Num digestor, raras vezes o oxigênio pode ocasionar problemas, visto que o grande número de anaeróbias facultativas presentes remove rapidamente, dentro de certos limites, qualquer traço de O₂ dissolvido (SOUZA, 1982 citados por FERNANDES, 1995).

2.5 TIPOS DE REATORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

O desenvolvimento dos processos anaeróbios por meio da concepção de novos reatores tem antecipado as descobertas na área da biologia e bioquímica da digestão anaeróbia, isto é, o desenvolvimento da concepção dos reatores tem propiciado respostas mais rápidas para os aspectos de utilização do processo que os resultados obtidos através de pesquisas básicas em microbiologia e bioquímica (DEL NERY, 1993).

O desenvolvimento de reatores para digestão anaeróbia pode ser dividido em 3 etapas:

- Digestores contínuos ou semi-contínuos do tipo mistura completa (CSTR), usados para lodo de esgoto (primário + excesso de lodo ativado) e alguns efluentes industriais (NYNS & NAVEAU, 1979 citados por CRAVEIRO, 1994).
- Digestores semi-contínuos (raramente contínuos) de concepção e operação simples, alimentados com esterco de animais; usualmente não têm sistema de agitação,

havendo uma segregação considerável dos materiais (NYNS & NAVEAU, 1979; PYLE, 1980 citados por CRAVEIRO, 1994).

- Digestores concebidos, projetados, construídos e operados de forma a assegurar-se TRC >> TRH, ou seja operando com elevada concentração celular. Como consequência, esses reatores, normalmente contínuos, podem trabalhar com elevadas cargas orgânicas volumétricas e/ou baixíssimos TRHs, da ordem de horas (CRAVEIRO, 1994).

Diversos digestores de alta performance para tratamento de águas residuárias têm sido propostos (CRAVEIRO, 1994):

- ✓ Anaeróbio de contato
- ✓ Filtro anaeróbio (fluxo ascendente ou descendente)
- ✓ Reator tubular de filme fixo (fluxo descendente)
- ✓ Reator de fluxo ascendente com leito de lodo (UASB)
- ✓ Reator híbrido
- ✓ Reator de leito expandido
- ✓ Reator de leito fluidificado
- ✓ Reator chicanado (baffled reactor)
- ✓ Reator acoplado a membranas de ultrafiltração

Reator anaeróbio de contato

Esse sistema foi o primeiro orientado no sentido de tornar independentes o tempo de retenção das bactérias e o tempo de retenção hidráulica.

O sistema de contato consiste de um reator de mistura completa seguido por um sedimentador de lodo. Na maioria dos casos, uma unidade de degaseificação é interposta entre os dois casos, tendo como função aumentar a eficiência do sedimentador. O lodo separado do efluente final é retornado ao biodigestor, sendo o excesso descartado do sistema (CRAVEIRO, 1994).

A mistura do reator é feita na maioria dos casos por meio de agitação mecânica ou por injeção de biogás. A unidade de degaseificação é equipada com um agitador e em muitos casos com uma bomba de vácuo. O tempo de residência nessa operação de degaseificação é de 10 a 20 min (NAHLE, 1991 citado por CRAVEIRO, 1994).

A eficiência de tratamento alcança 90 a 95 % de remoção de DQO para águas residuárias com 2 a 10 g DQO/ L. Cargas orgânicas de até 10 Kg DQO/m³.d e TRHs de 12 horas podem ser aplicados (NOYOLA, 1993 citado por CRAVEIRO, 1994).

Para se obter uma boa separação do lodo e um efluente final de boa qualidade, o sedimentador é projetado para uma carga superficial de 0,20 a 0,25 m³/m²h (NAHLE, 1991 citado por CRAVEIRO, 1994).

O sistema de contato tem como vantagem, em relação a outros reatores de alta eficiência, a possibilidade de tratar águas residuárias contendo concentrações relativamente elevadas de sólidos em suspensão (CRAVEIRO, 1994).

O reator anaeróbio de contato apresenta alguns inconvenientes, tais como, consumo de energia com a recirculação do lodo, com possibilidade de alguma aeração do lodo no decantador e dificuldade para decantação devido à liberação de gás residual no decantador.

Filtro anaeróbio

O filtro anaeróbio consiste de um reator no qual água residuária passa por um leito fixo, originalmente em fluxo ascendente. Após os trabalhos de YOUNG & MC CARTY (1969) citados por CRAVEIRO (1994), desenvolveram-se também filtros anaeróbios em fluxo descendente.

A biomassa no reator adere ao suporte como um fino biofilme, encontrando-se também aprisionada entre os elementos do suporte ou mantida como flocos ou grânulos na seção abaixo do suporte (câmara de alimentação) (YOUNG, 1991 citado por CRAVEIRO, 1994).

Há inúmeras unidades de porte industrial implantadas, atingindo cargas de até 16 kg DQO/m³.d e TRHs de até 16 horas. Esgotos domésticos diluídos

(100-150 mg DQO/L) e efluentes industriais bem concentrados, com por exemplo 24000 mg DQO/L, são tratados eficientemente (YOUNG, 1991 citado por CRAVEIRO, 1994).

Ao contrário dos primeiros filtros preenchidos com brita, os materiais plásticos passaram a encontrar maior utilização por serem mais leves e mais porosos; entre esses materiais destacam-se anéis tipo Pall, rashig e blocos de folhas corrugadas de plástico. A área específica dos suportes usados em grande escala é da ordem de $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Sabe-se que ao dobrar a área superficial obtém-se um aumento de eficiência pequeno (por exemplo, 4,5%). O que comprova que há outros fatores mais importantes como o tipo de enchimento, por exemplo (YOUNG, 1991 citado por CRAVEIRO, 1994).

Para efluentes com elevadas concentrações de sólidos suspensos, é preferível alimentar em fluxo descendente, de modo a superar problemas com entupimentos (CRAVEIRO, 1994).

Mesmo com pequenas produções de gás, a fase líquida do reator comporta-se como mistura completa (CRAVEIRO, 1994).

Para águas residuárias com DQO superior a 8000 mg/L, é necessário utilizar reciclo do efluente do filtro (CRAVEIRO, 1994).

Reator de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB)

O princípio de funcionamento do reator UASB baseia-se na sedimentabilidade do lodo anaeróbio, que em determinadas condições pode aglomerar na forma de grânulos ou “pellets” de até 5 mm de diâmetro (CRAVEIRO, 1994).

O reator consiste de um tanque dotado na parte superior de um aparato separador de gás, sólidos e líquidos. A água residuária é alimentada pelo fundo do reator, passa pelo leito de bactérias e sai tratada pelo decantador, que deflete o gás para as câmaras onde o mesmo é coletado; enquanto o lodo que sobe com o líquido e o gás, tem a oportunidade de decantar e retornar à zona de digestão ativa (LETTINGA & VAN VELSEN, 1980 citados por CRAVEIRO, 1994).

Para que se desenvolva os grânulos e para que nos mesmos predomine o gênero *Methanothrix*, preferível ao gênero *Methanosarcina*, tem que haver uma pressão seletora sobre o inóculo. Isso é obtido mantendo-se a concentração de ácidos voláteis sob controle e impondo-se vazões de líquido relativamente elevadas. Nessa situação ocorre uma lavagem que pode levar a perder-se até 80 % do lodo inicial. Uma vez iniciada a granulação, passa-se a aumentar a concentração de sólidos suspensos voláteis no reator, permitindo o incremento mais acentuado da carga orgânica volumétrica (CRAVEIRO, 1994).

Reator híbrido

Um reator híbrido é qualquer reator originário da mistura de duas ou mais concepções de reatores, todavia esta designação acabou ficando particularizada para o tipo de reator que combina o UASB e o filtro anaeróbio (CRAVEIRO, 1994).

Enquanto o reator UASB depende da disponibilidade (ou cultivo) e manutenção de lodo granulado no reator e permite trabalhar-se com elevadas cargas orgânicas, o filtro anaeróbio opera com cargas menores, tendo como ônus o custo do enchimento, todavia é mais seguro operacionalmente, pois não depende de grânulos e da sedimentabilidade do lodo (CRAVEIRO, 1994).

A concepção do reator híbrido procura combinar as vantagens e minimizar as desvantagens do UASB e do filtro anaeróbio (CRAVEIRO, 1994).

Desta maneira busca-se um reator capaz de acumular na câmara inferior elevadas concentrações de lodo, eventualmente granulado, que permaneça no reator pela existência de uma camada de enchimento colocada na parte superior que serve como separador gás-sólido-líquido e além de ajudar na retenção do lodo, proporciona uma zona de polimento do efluente, aumentando a estabilidade do processo sob condições de operação transiente (CRAVEIRO, 1994).

Ao utilizar a configuração híbrida, em vez de reatores completamente empacotados (filtros anaeróbios), além da vantagem econômica pela menor quantidade de enchimento necessária, tem-se ainda melhores características operacionais, como reconhece

YOUNG (1991), citado por CRAVEIRO (1994), que desenvolveu originalmente o filtro anaeróbio.

A partir de 1984 GUIOT & BERG no Canadá, citados por CRAVEIRO (1994), passaram a estudar e desenvolver sistematicamente o reator híbrido, seguidos posteriormente por outros pesquisadores, entre eles CRAVEIRO (1994) e SAMPAIO (1996).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

A digestão anaeróbia da manipueira foi realizada por um sistema de separação física das fases sob regime contínuo e temperatura ambiente.

3.1 Substrato

Utilizou-se como substrato no presente trabalho, o efluente proveniente da indústria de farinha de mandioca, a “manipueira”, líquido obtido da prensagem da massa de raízes raladas, após a retirada da casca.

O efluente a tratar era coletado em uma indústria de farinha e fécula de mandioca, INDEMIL, localizada no distrito de Formosa, município de Paranaíba, região Noroeste do Paraná.

A coleta da manipueira na indústria era feita em galões de 20 litros. No laboratório estes galões eram deixados em repouso para decantação da areia e outros materiais indesejáveis, ficando apenas a matéria orgânica em suspensão e solubilizada. Concluída a fase de decantação (aproximadamente 2 horas) a manipueira era peneirada, da qual retirava-se uma amostra para procedimentos analíticos de caracterização e, em seguida, a mesma era armazenada em garrafas de 2 L em freezer sob uma temperatura de -4°C .

O preparo da alimentação afluente era realizado a cada dois dias; a manipueira era retirada do congelador 24 horas antes de seu uso, e colocada sob refrigeração à temperatura de 8°C , para descongelamento gradual. Para proceder à alimentação do reator, determinava-se a concentração da manipueira descongelada e diluía-se com água destilada,

com o intuito de diminuir a concentração de substâncias tóxicas e impedir alterações na composição do efluente. Durante o experimento foram preparadas amostras com concentrações de matéria orgânica afluyente ao sistema anaeróbio com separação de fases expressas em DQO nos valores de 7500, 9000, 11000, 14000 mg DQO/L.

O reservatório contendo a alimentação afluyente ao sistema era mantido sob refrigeração à temperatura de 8 ° C, para evitar a ação de microrganismos que poderiam alterar a fonte de carbono antes de entrar no sistema.

3.2 Inóculo dos reatores e aclimação do lodo à manipueira de alimentação

A fase de aclimação do inóculo à manipueira de alimentação foi realizada simultaneamente à inoculação do mesmo no reator acidogênico. Foi utilizado como inóculo lodo anaeróbio proveniente da estação de tratamento de esgoto da cidade de Maringá.

Após o estabelecimento do regime contínuo no reator acidogênico, iniciou-se a aclimação do lodo anaeróbio à manipueira fermentada, para sua posterior inoculação ao reator metanogênico.

Quando do início deste trabalho estas etapas já se encontravam realizadas, executadas por SAMPAIO (1996).

3.3 Instalação experimental

A instalação experimental do processo anaeróbio em sistema de 2 fases utilizada no presente trabalho era composta de 2 reatores; um acidogênico e outro metanogênico, 1 decantador, 1 tanque de neutralização, 1 separador gás-líquido e 1 gasômetro, como exibido na Figura 3.1.

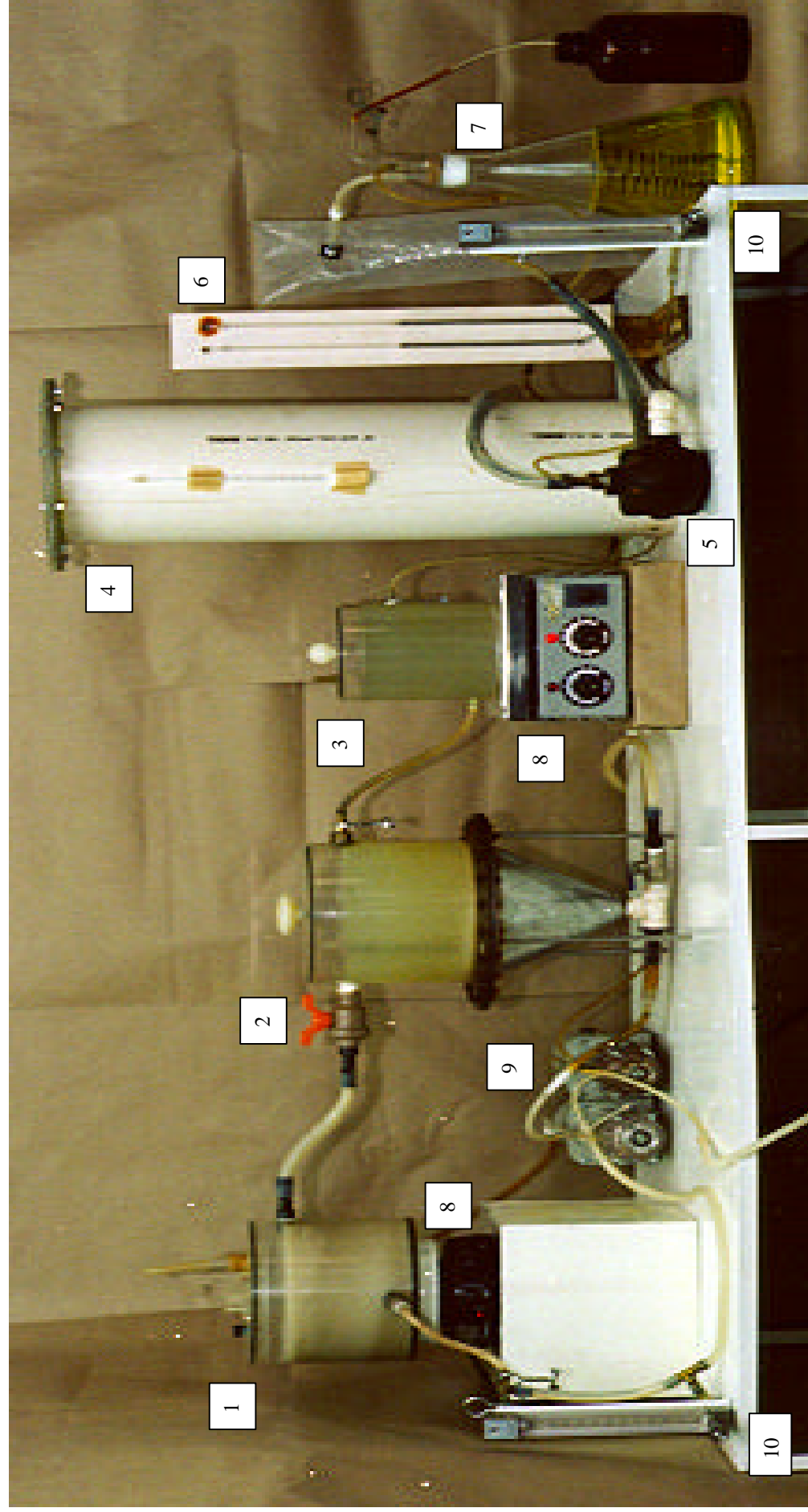


Figura 3.1 – Unidade Experimental Utilizada. 1-reator acidogênico, 2-decantador, 3-tanque de neutralização, 4-reator metanogênico, 5-separador gás-líquido, 6-manômetro, 7-gasômetro, 8-agitador magnético, 9-bomba-peristáltica, 10-rotâmetro.

3.3.1 Reator acidogênico

O reator acidogênico era constituído por um cilindro de acrílico com 20 cm de diâmetro e capacidade de 5 L, fechado por uma tampa de mesmo material.

O reator, com características de mistura perfeita (CSTR), era mantido sob temperatura ambiente e pH de 5,0 a 6,0 operado com tempo de retenção hidráulica (TRH) de 1 dia. A manta de lodo nele formado era homogeneizada e colocada em suspensão por um agitador magnético.

A alimentação afluenta ao reator era feita com manipueira “in natura” devidamente diluída com água destilada. Esta, recentemente preparada, era conservada em um recipiente de plástico à temperatura de 8 °C. A manipueira de alimentação era bombeada para o reator por meio de uma bomba peristáltica Masterflex L/S cuja vazão era medida por meio de um rotâmetro.

Os valores de pH desejados para operação do reator eram alcançados pela adição de NaOH 1N.

3.3.2 Decantador

O efluente do reator acidogênico passava por um decantador intermediário, que recuperava os flocos microbianos que eram arrastados com o efluente do reator. O lodo recuperado e decantado era recirculado para o interior do reator acidogênico, por intermédio de uma bomba peristáltica Masterflex L/S, de maneira a assegurar um maior tempo de retenção celular da flora microbiana no reator.

A parte cilíndrica do decantador era de acrílico com diâmetro de 20cm, a parte cônica era constituída de aço inoxidável, com uma inclinação de 60° e altura de 15 cm. Essas dimensões foram calculadas para melhor decantabilidade do lodo recuperado. O decantador era fechado com uma tampa de acrílico.

3.3.3 Tanque de neutralização

O efluente proveniente do decantador alimentava o tanque de neutralização, que por sua vez alimentava o reator metanogênico.

O tanque de neutralização era constituído por um cilindro de acrílico de 13 cm de diâmetro e 17 cm de altura e 2 L de capacidade, mantido sob agitação e pH do efluente entre 7,0 e 8,0 mediante adição de NaOH 1N.

3.3.4 Reator metanogênico

O reator metanogênico era do tipo híbrido (reator de fluxo ascendente e leito de lodo + reator de leito fixo), constituído de uma coluna de PVC com 20 cm de diâmetro e 64 cm de altura. O reator era hermeticamente fechado por duas flanges de acrílico, a fixação destas partes era feita com 12 parafusos e massa de calafetar, para garantir o isolamento do interior do reator.

O reator operou com um tempo de retenção hidráulica de 4 dias e o pH era mantido entre 6,8 e 8,0. O enchimento utilizado na seção de leito fixo foi pedaços de bambu seco e rígido, com tamanho de aproximadamente 2 X 2 cm e esterilizados em autoclave a temperatura de 150 °C por 1 hora, e ocupavam 40% do volume do reator metanogênico.

3.3.4.1 Material de enchimento (SAMPAIO, 1996)

A influência da natureza química do recheio sobre a fixação e atividade bacteriana é muito difícil de ser avaliada, uma vez que as características da superfície sólida, dependendo das condições experimentais, podem aumentar, inibir, ou não causar nenhum efeito sobre a atividade bacteriana, ainda que não esteja claro se a adesão à superfície é um pré-requisito para o efeito observado (TAVARES, 1992).

O suporte físico utilizado no leito do reator metanogênico teve por finalidade evitar perdas de material biológico que poderia ser arrastado com o efluente. Além de ser uma forma de controlar a instabilidade do reator, evitando quedas bruscas de pH.

A escolha de fragmentos de bambu como recheio baseou-se sobretudo na idéia de pesquisar materiais de baixo custo e alternativos, diferentes dos normalmente empregados como suporte em reatores híbridos, de leito fixo ou fluidizado.

3.3.5 Separador gás-líquido

O separador gás-líquido (purgador de bóia adaptado ao processo) consistia de um purgador, alimentado por uma única canalização pelo gás e líquido efluentes do reator metanogênico e duas canalizações de saída, uma de líquido e outra para gás. A saída do líquido era fechada por uma válvula comandada por uma bóia. Quando havia líquido, a bóia flutuava abrindo a saída do líquido, enquanto o gás tinha passagem livre para o gasômetro.

3.3.6 Gasômetro

O gasômetro foi confeccionado com um erlenmeyer de vidro, com volume de 4 litros, tendo seu volume preenchido com solução salina acidulada (25% de NaCl e 3% de H₂SO₄). O erlenmeyer foi graduado e fechado com rolha, o conduto de vidro que ia até a base tinha a função de translocar a solução para o exterior à medida que ocorria a produção de gás, sendo esta coletada em um recipiente de vidro com capacidade de 1 litro que era trocado, quando esgotava-se. Os outros dois condutos tinham a função de:

- a) conectar entre si, o separador gás- líquido e gasômetro;
- b) coletar o gás produzido em sacos plásticos para posterior análise.

3.4 Acompanhamento, controle e operação em regime contínuo do processo anaeróbio em sistema de duas fases.

A operação e o controle dos dois reatores e do sistema anaeróbio alimentados em contínuo foram feitos por meio de um conjunto de parâmetros (pH, DQO, acidez volátil, alcalinidade, cianeto livre, amônia, ácidos voláteis, volume e composição dos gases) e de cálculos de eficiências de redução.

3.5 Métodos analíticos utilizados no acompanhamento do processo e na caracterização dos inóculos, manipeira de trabalho e mistura gasosa.

Umidade, Sólidos Totais e Sólidos Voláteis

Estes parâmetros foram determinados por secagem em estufa até peso constante, segundo metodologia descrita por SILVA (1977), cujo procedimento experimental encontra-se no anexo 1.

Acidez volátil e Alcalinidade

Foram determinados por métodos titulométricos segundo metodologia descrita por SILVA (1977). Os procedimentos experimentais para a determinação da acidez volátil e alcalinidade encontram-se no anexo 2.

Demanda Química de Oxigênio

A DQO foi determinada por micro-método, segundo metodologia descrita por TAVARES (1992), cujo procedimento experimental encontra-se no anexo 3.

Nitrogênio

Foi utilizado para determinação do nitrogênio o método Micro-Kjeldahl, segundo metodologia descrita pelo instituto Adolfo Lutz (1984), cujo procedimento experimental encontra-se no anexo 4.

Carbono

Metodologia adaptada para determinação da porcentagem de carbono em matéria úmida, baseada na metodologia descrita por KIEHL (1985), o procedimento desta metodologia adaptada encontra-se no anexo 5.

Determinação da composição do gás

Foi utilizado cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica, marca Varian modelo 1420. As condições operacionais empregadas nesta determinação encontram-se no anexo 6.

Fósforo

Foi utilizado para a determinação do fósforo o método colorimétrico, segundo metodologia descrita pelo instituto Adolfo Lutz (1984), cujo procedimento experimental encontra-se discriminado no anexo 7.

Cianeto livre

A determinação da concentração de cianeto livre foi realizada pelo método da pontenciometria direta, utilizando eletrodo seletivo para cianeto, segundo a metodologia descrita por MARINS (1991). O procedimento experimental para esta determinação encontra-se no anexo 8.

Amônia

Metodologia descrita por ROCHA (1997). O procedimento experimental para esta determinação encontra-se no anexo 9.

Ácidos voláteis

Foi utilizado espectrômetro de massa Shimadzu, modelo GCMS-QP2000. Segundo adaptação da metodologia descrita por SOUZA & VIEIRA (1981). O procedimento experimental para esta determinação encontra-se no anexo 10.

pH

Foi utilizado potenciômetro da marca Orion modelo 520A, para determinação do pH segundo a metodologia descrita por SILVA (1977).

Análise das bactérias atuantes no processo

Foi utilizado microscópio Olympus BH-2 adaptado c/ câmera-Olympus C-35AD-4.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO E RESULTADOS

4.1 INTRODUÇÃO

Os resultados obtidos neste trabalho são um resumo dos 309 dias de acompanhamento do tratamento do resíduo da industrialização da mandioca a (manipueira), utilizando o processo anaeróbio com separação física de fases em regime contínuo e à temperatura ambiente. O trabalho foi realizado em 4 etapas, que corresponderam a períodos em que os parâmetros de controle do processo (acidez volátil, alcalinidade, DQO, CN livre, ácidos orgânicos, biogás e biomassa), foram avaliados em função do aumento da concentração do substrato na alimentação afluyente ao sistema, segundo a discriminação abaixo:

- 01 Jan.-03 Mar./97 – (1^o - 62^o) 62 dias – 7500 mg DQO/L – etapa 1
- 04 Mar.-16 Mai./97 – (63^o - 136^o) 74 dias – 9000 mg DQO/L – etapa 2
- 17 Mai.-27 Ago./97 – (137^o - 239^o) 103 dias – 11000 mg DQO/L – etapa 3
- 28 Ago.-05 Nov./97 – (240^o - 309^o) 70 dias – 14000 mg DQO/L – etapa 4

A avaliação dos parâmetros de acompanhamento do processo anaeróbio com separação física de fases será apresentado na forma de gráficos de evolução de concentração e percentual de remoção.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

As médias dos resultados da caracterização físico – química da manipueira utilizada no presente trabalho estão apresentadas na Tabela 4.1. A composição da manipueira mostrou-se muito variável, isto deveu-se em parte ao fato que durante o experimento foram utilizadas várias partidas proveniente de uma mesma farinha que utiliza mandioca de várias regiões do estado e também de estados vizinhos em seu processo fabril.

Tabela 4.1 - Características físico-químicas médias das partidas de manipueira utilizadas no experimento

Características	Concentrações
Umidade (% MU)	95,0
Sólidos totais (% MU)	5,1
Sólidos voláteis (% MU)	4,41
Acidez volátil (mg CH ₃ COOH/L)	3.827
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	1.853
DQO média (mg/L)	56.252
pH	4,73
Carbono orgânico (%MU)	1,9
CN livre (mg/L)	312,16
Nitrogênio (%MU)	0,21

UM=massa úmida

Os valores dos parâmetros encontrados neste trabalho para manipueira são semelhantes a alguns parâmetros encontrados por vários autores, dentre eles TAKAHASHI & CEREDA (1985), MOTTA (1985), LACERDA (1991), FERNANDES (1995) e SAMPAIO (1996). Todos estes autores utilizaram manipueira proveniente de diversas farinhas e todos são unânimes em afirmar que suas características dependem da qualidade e da origem da mandioca processada.

4.3 FASE ACIDOGÊNICA

Em se tratando de digestão anaeróbia com separação física de fases, a fase acidogênica tem por finalidade promover a hidrólise, fermentação e transformação do substrato em uma série de produtos tais como ácidos graxos voláteis de cadeia curta como os ácidos acético, propiônico, butírico, láctico, álcool, CO₂, H₂, etc. Sob este aspecto, é de fundamental importância verificar o comportamento da acidez volátil, expressa em mg CH₃COOH/L, bem como avaliar individualmente os ácidos orgânicos.

4.3.1 ACIDEZ VOLÁTIL E PROPORÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados da evolução da concentração de acidez volátil e aumento percentual na fase acidogênica do processo anaeróbio com separação física de fases.

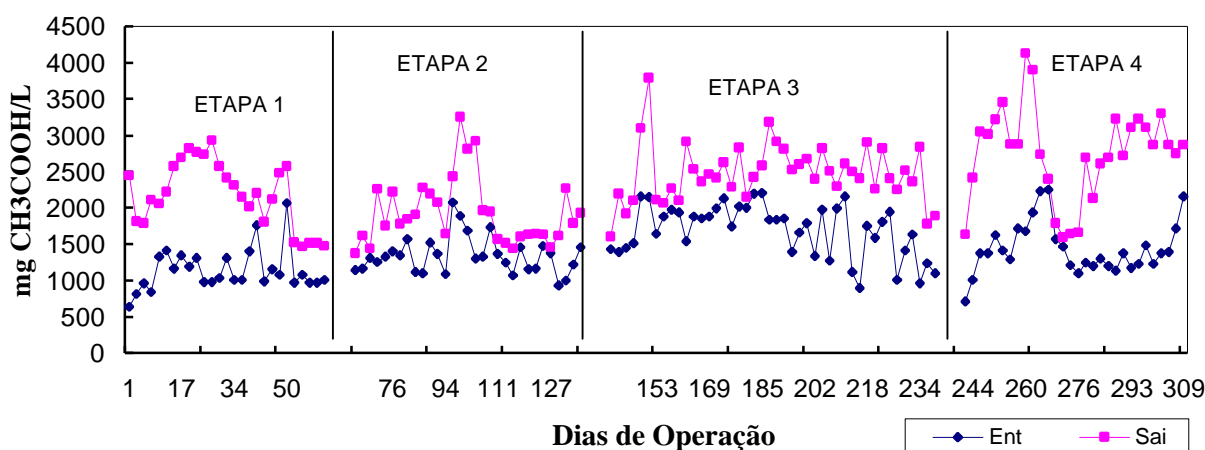


Figura 4.1 – Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do reator acidogênico

A etapa 1 deste trabalho foi conduzida durante 62 dias. Para os 36 primeiros dias de operação a concentração média de acidez volátil de entrada no reator acidogênico foi 1080 mg/L e a de saída de 2401 mg/L com um aumento médio na acidez volátil de 130%; nos 26 dias restantes a concentração média de entrada foi de 1223 mg/L e a de saída 1881 mg/L. Nesta fase da etapa 1 o aumento médio da acidez volátil decaiu consideravelmente, provavelmente devido à mudança da manuseira utilizada, que apresentava uma maior acidez volátil. Esta fase foi também caracterizada por uma

mudança significativa na cor do lodo, o que pode significar mudança de cultura bacteriana. O aumento percentual médio total de acidez volátil na etapa 1 foi de 101,0 %

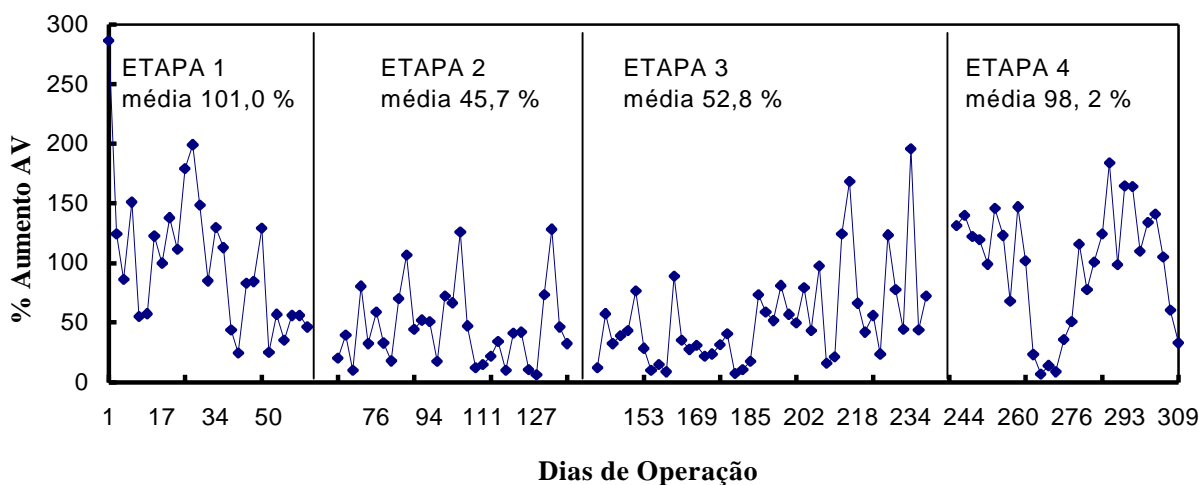


Figura 4.2 – Evolução do Percentual de Aumento da Concentração de Ácidos Voláteis no Reator Acidogênico

A fase de transição entre as etapas 1 e 2 foi marcada pela presença de espuma no reator acidogênico e também pela presença de lodo intumescido, esbranquiçado, em forma de grumos de lodo flutuantes no decantador, que apresentava um sobrenadante com aspecto clarificado. O aparecimento da espuma deve-se à presença de bactérias filamentosas na biomassa do reator. Estas foram retiradas mecanicamente.

Para evitar a presença deste tipo de lodo foram tomadas algumas decisões, tais como a retirada do lodo excedente e o aumento da recirculação. Estas mudanças provocavam instabilidade no processo, sendo estes fatos também detectados por SAMPAIO (1996) que, na tentativa de solucionar este problema, adicionou nutrientes ao sistema e não obteve resultados satisfatórios. Observou-se que este fato ocorria devido ao pH no reator alcançar valores menores que 5,0. A partir desta constatação foi realizada a correção de pH para a faixa de 5,5 a 6,0, restabelecendo-se o processo.

A etapa 2 foi conduzida durante 74 dias. Nesta etapa a concentração média de acidez volátil de entrada no reator acidogênico foi 1342 mg/L e a de saída de 1929 mg/L, com aumento médio no percentual de acidez volátil de 45,7 % . A etapa 3 foi conduzida durante 103 dias e foi marcada por um aumento na acidificação. A concentração média de entrada foi de 1693 mg/L e de saída 2480 mg/L, com aumentou médio no percentual de acidez

volátil de 52,8 %. A operação do reator foi conduzida sob temperatura ambiente durante todo o experimento e os meses de inverno maio, junho e julho, que equivalem ao período de toda a etapa 2 e metade da etapa 3 foram marcados por quedas de temperatura que variaram entre 4 e 25 °C. A temperatura foi, provavelmente, um dos fatores que contribuíram para a queda da acidez volátil.

A etapa 4 foi conduzida durante 70 dias e foi marcada por um aumento na acidificação maior que o da etapa 3. A concentração média de entrada foi de 1437 mg/L e a de saída de 2752 mg/L com aumento médio no percentual de acidez volátil em torno de 98,2 %.

O estudo da acidogênese também foi avaliado por meio do perfil da produção de alguns ácidos orgânicos. A Figura 4.3 ilustra a evolução do percentual de alguns ácidos graxos voláteis detectados no reator acidogênico.

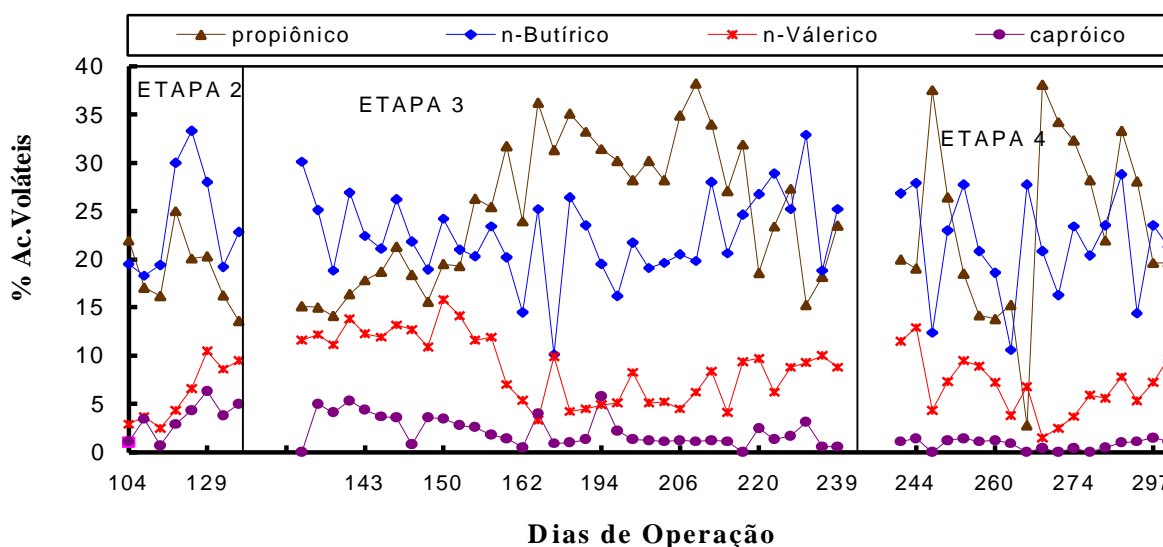


Figura 4.3 – Evolução do percentual de ácidos graxos voláteis no reator acidogênico

A determinação dos ácidos orgânicos, tanto no afluente como no efluente é procedente, uma vez que o processo de acidogênese inicia-se imediatamente com a geração da manipueira na prensa. Esta constatação foi feita por FERNANDES (1995), que observou a presença de alguns ácidos no substrato por ele utilizado.

A explicação do perfil de produção dos ácidos é complexa, considerando que vários fatores tanto de ordem operacional (tempo de retenção hidráulica e celular) como

ambiental (pH, temperatura, potencial de oxi-redução, configuração do reator, características do substrato, minerais disponíveis, etc.) interferem no processo de acidificação do substrato (ELEFSINIOTIS & OLDHAM, 1994, citado por FERNANDES, 1995).

A análise de ácidos voláteis só foi possível de ser realizada a partir da metade da etapa 2. Não detectou-se nas análises de ácidos graxos, neste trabalho, a presença do ácido acético.

As porcentagens médias dos ácidos detectados na etapa 2 foram de 18,8 % para o ácido propiônico, 23,8 % para o ácido butírico, 6,1 % para o ácido valérico e 3,4 % para o ácido capróico.

As porcentagens médias dos ácidos detectados na etapa 3 foram de 25,0 % para o ácido propiônico, 22,5 % para o ácido butírico, 8,9 % para o ácido valérico e 2,2 % para o ácido capróico. Observou-se aqui um aumento na proporção dos ácidos propiônico, butírico e valérico, possivelmente devido a queda de temperatura pertinente a esta etapa.

As porcentagens médias dos ácidos detectados na etapa 4 foram 23,5 % para o ácido propiônico, 21,5 % para o ácido butírico, 9,7 % para o ácido valérico e 0,8 % para o ácido capróico. Nesta etapa, embora tivesse sido aumentado a concentração afluente, só foi observado a queda na produção de ácido capróico em relação à etapa 3.

A composição do grupo de ácidos voláteis detectados manteve-se constante em todas as etapas analisadas.

MOSEY (1983) citado por FERNANDES (1995) relata em seu experimento que o aumento da concentração de propionato está relacionado à tensão de H_2 no sistema. Em situações de elevadas tensões, pode se levar ao direcionamento na formação de produtos como o propionato. Essa via é usada pelas bactérias formadoras de ácidos para controlar o potencial redox no reator, em especial nas situações de sobrecarga orgânica. Quanto ao ácido butírico sua concentração elevada era esperada, visto que em um reator acidogênico é comum a predominância de bactérias formadoras de ácido butírico, devido sua tolerância às elevadas tensões de H_2 no meio e aos baixos valores de pH.

O aumento nos percentuais dos ácidos detectados em relação às etapas 2, 3 e 4 pode estar ligado à faixa de pH em que eram conduzidos os experimentos (5,5 a 6,0).

ZOETEMEYER *et al.* (1982), citado por DEL NERY (1993), estudaram a acidogênese no reator de fase ácida nos seguintes valores de pH: 4,5; 5,0; 5,7; 6,0; 6,4; 6,9 e 7,0 e verificaram que os produtos da fermentação ácida foram os ácidos butírico, propiônico, acético, fórmico e láctico e o etanol. Com o reator operando com pH 5,7 o ácido butírico foi o principal produto formado para todas as taxas de diluição estudadas.

JOUBERT & BRITZ (1986), citado por DEL NERY (1993) estudaram o efeito da variação da temperatura e do pH na fase acidogênica em um reator de fluxo ascendente, utilizando como substrato a sacarose, e observaram que a pH 5,85 e 27 °C, o ácido produzido em maior concentração foi o butírico seguido pelo etanol, ácido propiônico, acético e capróico.

4.3.2 ALCALINIDADE

A alcalinidade é um dos parâmetros de controle mais importantes em sistemas de digestão anaeróbia. Nestes, os dois principais fatores que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos voláteis. A interação destes compostos com a alcalinidade fundamenta-se na capacidade em tamponar o pH, na eventualidade de acumulação dos mesmos.

CHERNICHARO (1997) cita que, do ponto de vista operacional, se a alcalinidade for gerada a partir do esgoto afluente, é desejável a manutenção de elevados níveis de alcalinidade no sistema, porque elevadas concentrações de ácidos poderiam ser tamponados sem ocasionar a queda substancial do pH e se for necessário a suplementação de alcalinidade, então a seleção dos compostos químicos passa por uma avaliação de aplicabilidade econômica, visto que a necessidade mínima aceitável de alcalinidade depende da concentração do esgoto, fator determinante do potencial de geração de ácidos no sistema.

De acordo com VAN HAANDEL & LETTINGA (1994), citados por CHERNICHARO (1997), a questão mais importante em relação à estabilidade do pH é se a alcalinidade do meio (alcalinidade afluente + alcalinidade gerada) é suficiente para manter-se em níveis considerados seguros.

A Figura 4.4 apresenta os resultados da evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato na fase acidogênica do processo anaeróbio com separação física de fases.

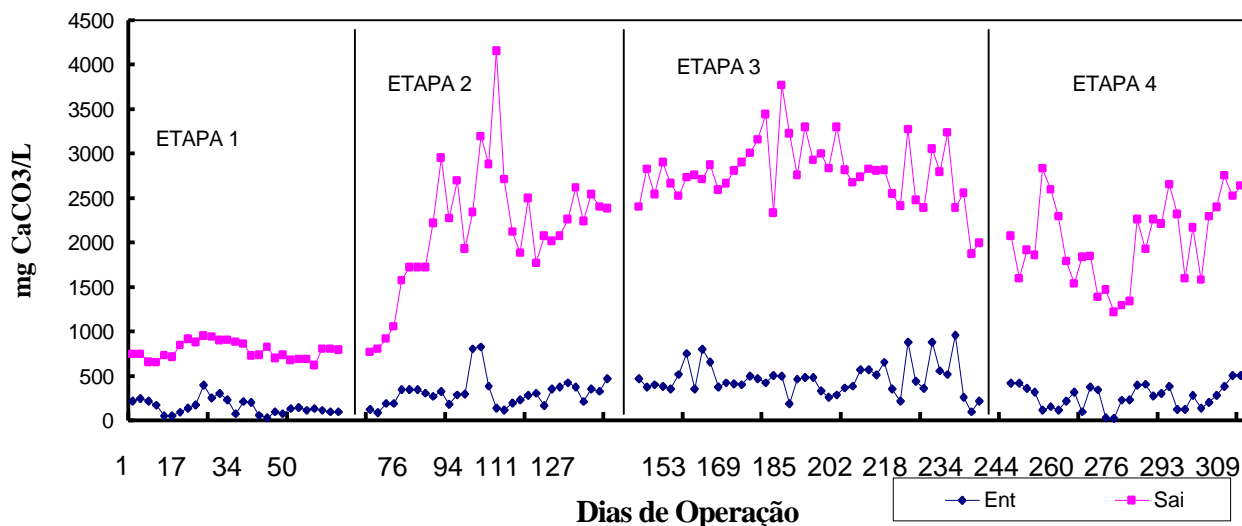


Figura 4.4 – Evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato no afluente e efluente do reator acidogênico

Observa-se nas etapas 2, 3 e 4 um aumento na concentração média de alcalinidade bicarbonato na saída do reator acidogênico. Possivelmente, esta alteração se deve ao aumento da concentração de alcalinidade bicarbonato afluente da manípueira utilizada no experimento e da alcalinidade gerada devido à adição de NaOH 1N para manutenção do pH entre 5,5 e 6,0; à temperatura ambiente, que apresentou grandes quedas, principalmente durante as etapas 2 e 3, favorecendo assim a ação do poder tampão do sistema; e ainda devido à degradação de cianeto com formação de amônia que, combinada com ácido carbônico leva à formação de bicarbonato de amônia.

Os aumentos percentuais médios na alcalinidade nas etapas 1, 2, 3, e 4 foram de 409,8 , 585,7 , 501,2 e 616,8 %, respectivamente.

4.3.3 RELAÇÃO AV/AL

A relação AV/AL é um parâmetro importante de avaliação do funcionamento do processo. Esta relação é indicativo de um aumento ou diminuição dos ácidos voláteis e do tamponamento do sistema.

Supõe-se que, no processo anaeróbio em sistema de duas fases, o valor deste parâmetro na fase acidogênica, deve ser maior que 1 pois, nesta etapa, deve-se obter a maior concentração possível de ácidos (SAMPAIO, 1996).

A Figura 4.5 apresenta os resultados da evolução da relação da AV/AL na fase acidogênica do processo anaeróbio com separação física de fases.

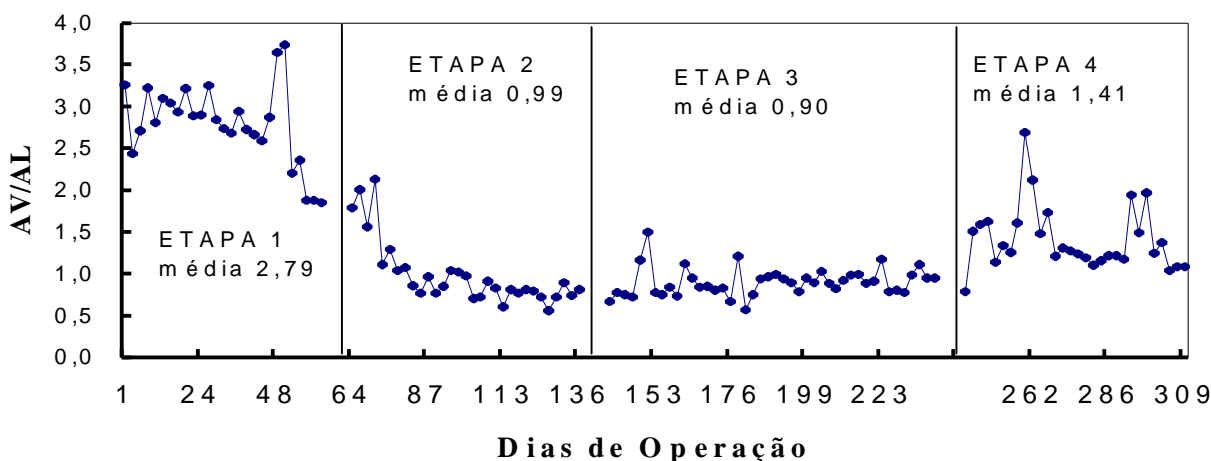


Figura 4.5 – Evolução da relação AV/AL no reator acidogênico

Os valores médios da relação AV/AL na fase acidogênica nas etapas 1, 2, 3, e 4 foram respectivamente 2,79; 0,99; 0,90 e 1,41 e são um indicativo da deficiência na produção de ácidos voláteis na etapa 2 e, com um efeito maior, na etapa 3 e reafirmam que no decorrer do experimento o processo foi afetado pelas alterações de concentração da manuseira afluyente e da temperatura.

4.3.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO

A fase acidogênica do processo anaeróbico com separação física de fases tem a função de promover a síntese de substratos que serão utilizados na fase metanogênica e de degradar parte da matéria orgânica afluyente.

Dentre os substratos sintetizados nesta fase pode-se citar os ácidos voláteis, H_2 e CO_2 .

NOYOLA (1990), citado por CRAVEIRO (1994) e por SAMPAIO (1996), relata que 10 a 20 % da matéria orgânica na fase acidogênica é destinada à produção de novas células biológicas resultando em uma pequena redução de DQO.

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os resultados da evolução da concentração de DQO e remoção percentual na fase acidogênica do processo anaeróbico com separação física de fases.

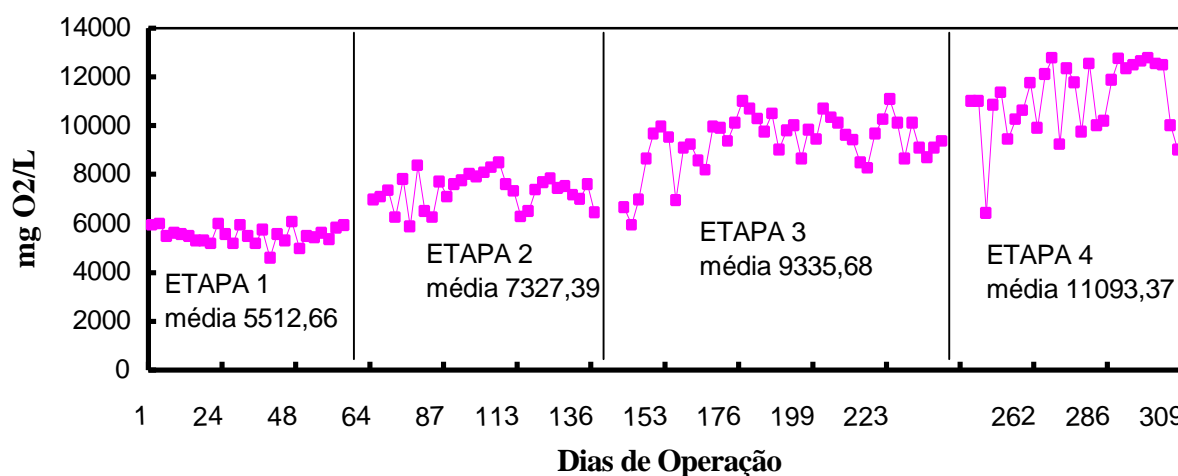


Figura 4.6 – Evolução da concentração de DQO no efluente do reator acidogênico

As concentrações médias de DQO na saída do efluente do reator acidogênico nas etapas 1, 2, 3 e 4 foram de 5513, 7327, 9036 e 11093 mg/L, respectivamente.

As eficiências médias de remoção de DQO na fase acidogênica foram de 26,50 %, 18,44 %, 16,92 % e de 19,67 %, para as etapas 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

A etapa 1 foi marcada por uma estabilidade constante visto que os dados de remoção percentual não apresentaram grande variação, fato este não observado nas etapas 2, 3 e 4. Nestas últimas, o aumento da concentração de DQO afluente causou instabilidade na transição das etapas, que mantinha-se proporcional ao aumento da concentração, dificultando a obtenção do regime.

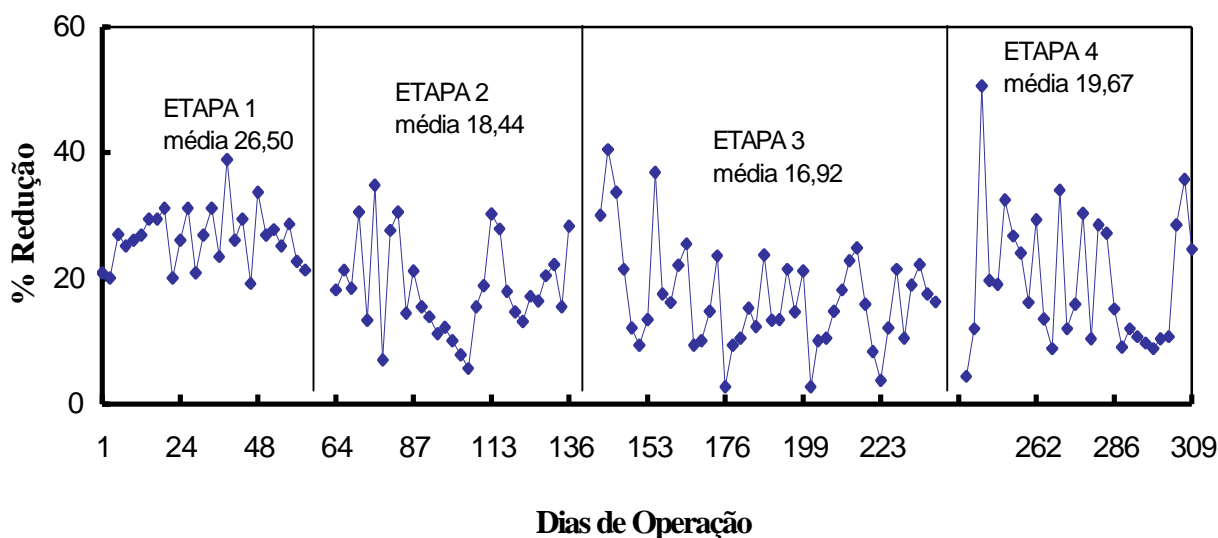


Figura 4.7 – Evolução do Percentual de Redução da Concentração de DQO no Reator Acidogênico

A temperatura foi outro fator que pode ter influenciado nos resultados de remoção de DQO. Durante o transcorrer do experimento, nas etapas 2 e 3, foi observado quedas de temperatura, fator este que pode ter alterado a taxa metabólica das bactérias acidogênicas.

4.3.5 CIANETO LIVRE

A degradação biológica depende da manutenção de um ambiente favorável para os microrganismos, incluindo o controle ou a eliminação de materiais tóxicos, visto que qualquer composto quando em concentrações suficientemente elevadas pode ser tóxico, entre eles o oxigênio, sulfetos, amônia, compostos clorados e aromáticos, metais pesados e alcalinos-terrosos.

Quando há aumento na concentração de elementos tóxicos, e este é lento e mantido sob controle, o processo adapta-se aos choques de concentrações.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os resultados da evolução da concentração de cianeto livre e remoção percentual na fase acidogênica do processo anaeróbico com separação física de fases.

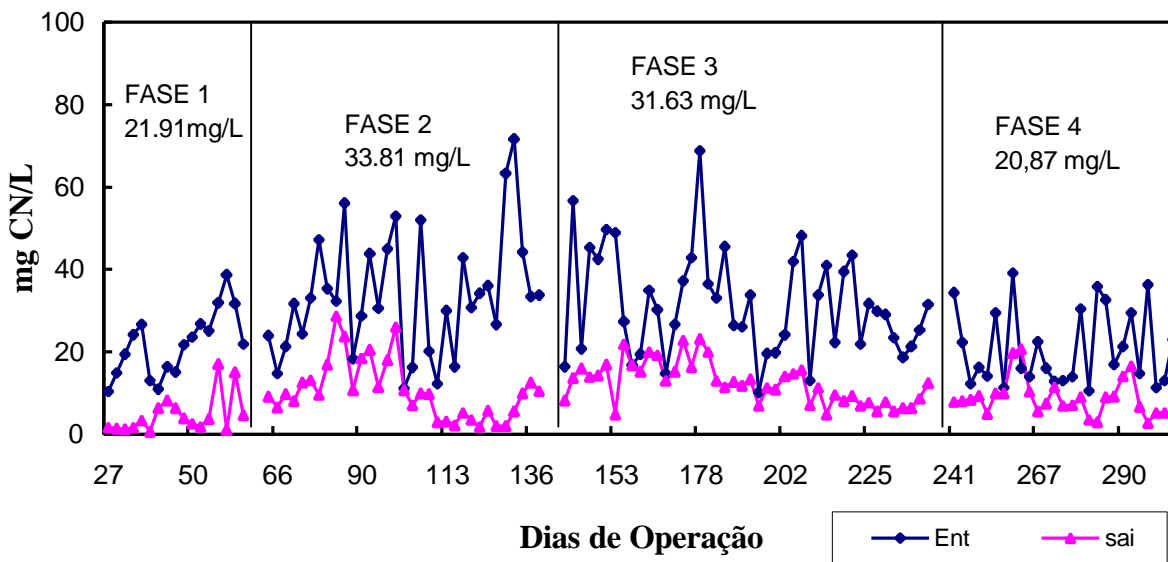


Figura 4.8 – Evolução da concentração de Cianeto Livre no afluente e efluente do reator acidogênico

As etapas 1, 2, 3, e 4 operaram com concentrações médias afluentes de 21,91; 33,81; 31,68 e 20,87 mg/L e efluentes de 4,81; 10,62; 12,45 e 8,87 mg/L, respectivamente.

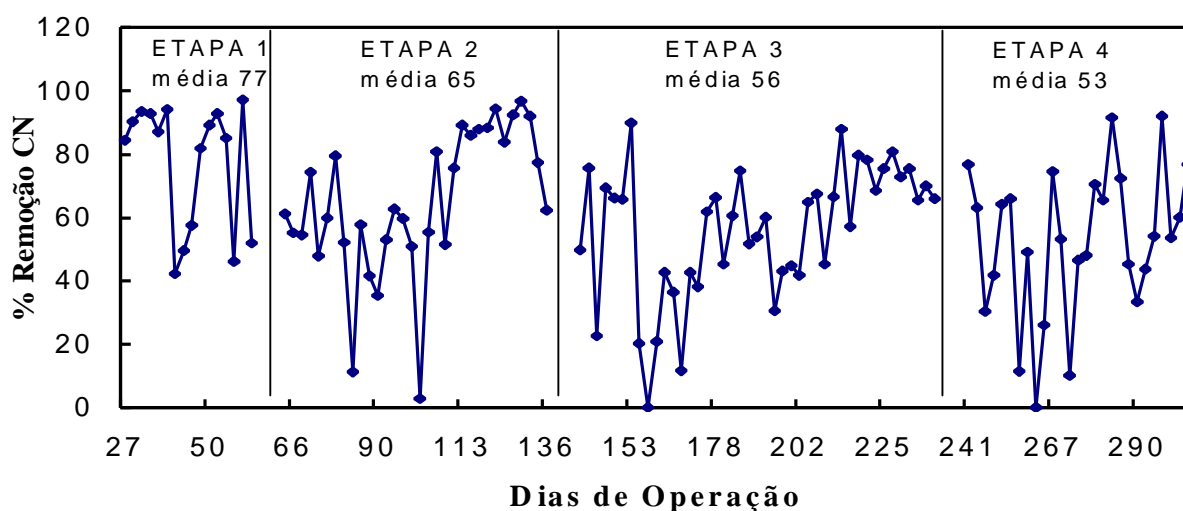


Figura 4.9 – Evolução do percentual de redução de cianeto livre no reator acidogênico

Os percentuais de remoção média foram de 77 % para a etapa 1, 65 % para a etapa 2, 56 % para a etapa 3 e 53 % para a etapa 4.

Os valores encontrados para a concentração de CN^- no efluente do reator acidogênico não são indicativos de que o aumento ou diminuição da concentração de CN^- na matéria orgânica utilizada como substrato afluente no processo de tratamento tinha influenciado a performance dos microrganismos responsáveis pela degradação desta substância.

Em todas as etapas os microrganismos responsáveis pela degradação de CN^- mostraram-se sensíveis em relação ao aumento da concentração da matéria orgânica total afluente e variação da temperatura, fato verificado na Figura 4.9 na qual observa-se quedas dos valores de remoção após o aumento da concentração e quedas na temperatura, principalmente nas etapas 1 e 2, mais acentuados e proporcionalmente mais instáveis.

4.4 FASE METANOGÊNICA

A fase metanogênica do processo anaeróbio é mais sensível à variações dos parâmetros de controle e também responsável pelo consumo do substrato produzido na etapa acidogênica.

Neste trabalho o efluente do reator acidogênico era afluente do reator metanogênico.

4.4.1 ACIDEZ VOLÁTIL

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os resultados da evolução da concentração de acidez volátil e remoção percentual na fase metanogênica do processo anaeróbio com separação física de fases.

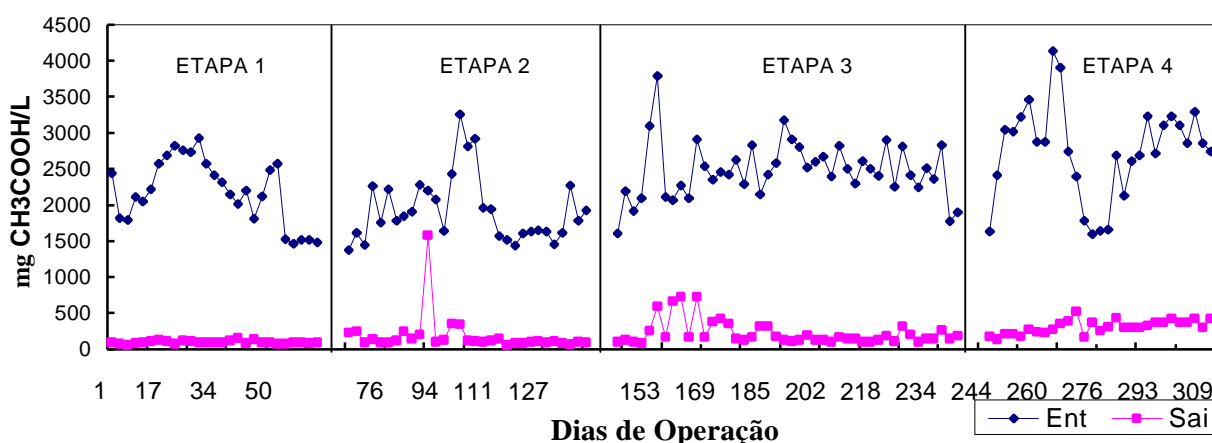


Figura 4.10 – Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do reator metanogênico.

Durante os 62 dias da etapa 1 o reator metanogênico mostrou-se muito estável, fato evidenciado na Figura 4.4.1.1 e nos valores da concentração média da acidez volátil na saída, 95,32 mg/L e de redução média percentual, 96 %.

No 70^o dia, durante a etapa 2, foi realizada a troca do reator metanogênico, pois este apresentava vazamentos devido a existência de uma rachadura em sua base. A troca foi realizada em menos de 2 horas e não trouxe conseqüências graves ao processo.

Observou-se uma variação inicial nos valores de redução mássica e percentual da acidez volátil devido ao aumento da concentração de entrada do sistema e também, possivelmente, a quedas na temperatura. O 87º dia de operação apresentou um valor de remoção percentual de 28,29 % a qual pode ser considerada muito distante da média obtida para esta etapa e que provavelmente se deve a um erro de análise. Os valores de concentração e remoção percentual média de saída foram, para a etapa 2, de 117,13 mg/L e 91 %.

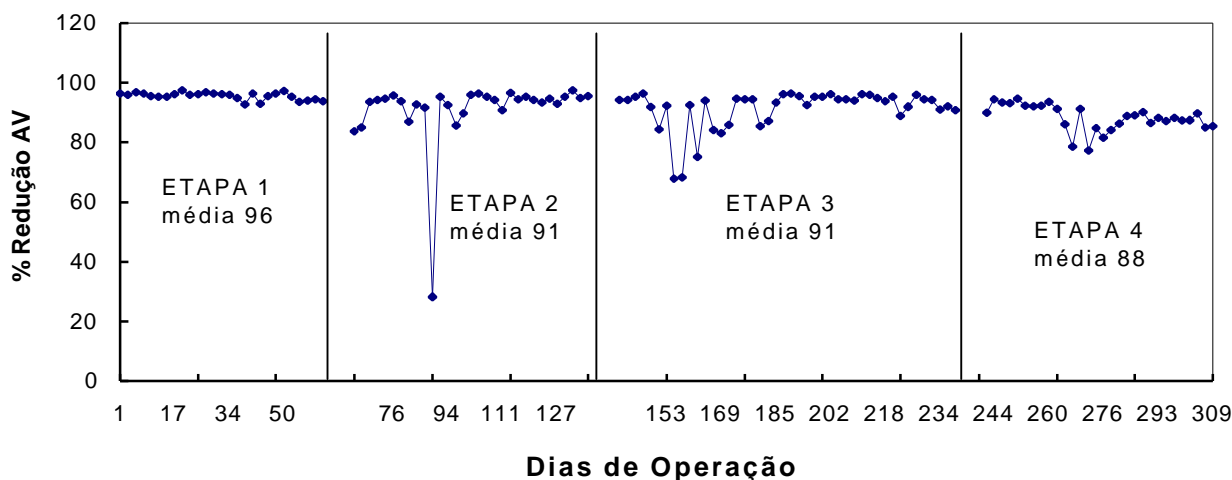


Figura 4.11 – Evolução do percentual de redução da concentração de acidez volátil no reator metanogênico

A etapa 3 foi marcada por uma instabilidade inicial que durou 30 dias, também causada pelo aumento da concentração e agravada por ainda persistir quedas na temperatura. Os valores de remoção percentual média para esta fase da etapa 3 foi de 87 %, enquanto que para os dias restantes foi de 93 %. Os valores de concentração e remoção percentual média total de saída foram para etapa 3, de 217,92 mg/L e 91 %, respectivamente.

Os valores de concentração e remoção percentual média de saída para etapa 4 foram de 307,93 mg/L e 88 %, respectivamente. Estes valores indicam que houve o impacto do aumento da concentração afluente, mas a obtenção do regime para o reator foi conseguido com menos turbulências, possivelmente devido à normalização da temperatura nesta etapa.

4.4.2 ALCALINIDADE

No 18º dia de operação do sistema, durante a primeira etapa, foi adicionado ao sistema um tanque de neutralização, a jusante do decantador, no qual eram feitas as correções de pH com NaOH 1 N.

A neutralização trouxe mais estabilidade ao processo, impedindo grandes flutuações nos valores de pH no reator metanogênico, que mantinha valores estáveis entre 6,8 e 7,5. A alcalinidade gerada com o controle mantinha a alcalinidade do reator metanogênico em valores constantes, proporcionais aos aumentos de concentração afluente.

A Figura 4.12 apresenta os resultados da evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato na fase metanogênica do processo anaeróbio com separação física de fases.

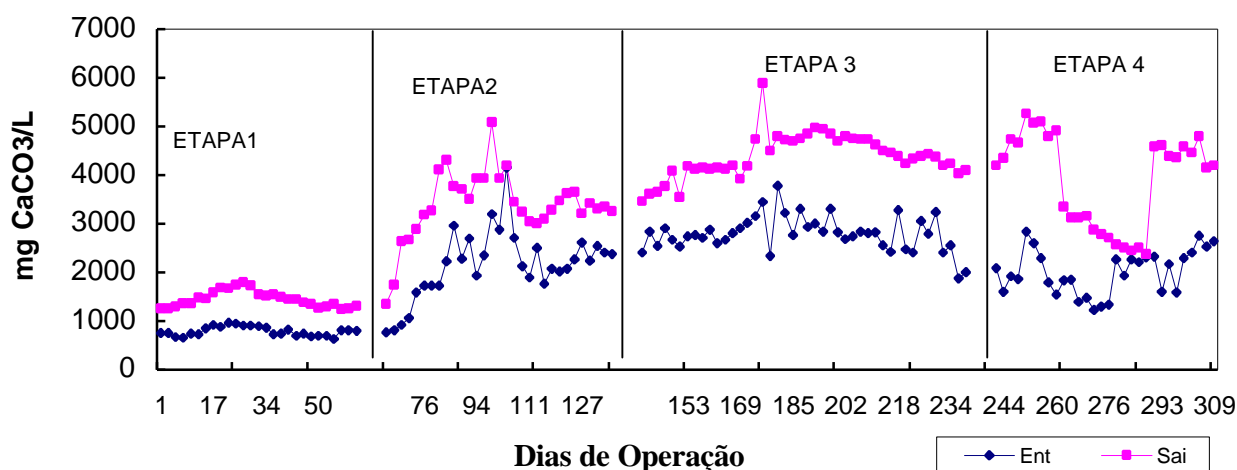


Figura 4.12 – Evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato no afluente e efluente do reator metanogênico.

As Etapas 1, 2, 3 e 4 apresentaram concentrações de alcalinidade médias de saída (alcalinidade afluente + alcalinidade gerada) de 1445, 3358, 4384 e 3890 mg/L um aumento percentual médio de 85, 67, 59 e 101, respectivamente.

4.4.3 RELAÇÃO AV/AL

A razão AV/AL é dependente das condições externas e internas de operação do reator, como também depende do tipo de efluente a ser tratado na digestão anaeróbia e ainda não é consenso entre os autores (SAMPAIO, 1996).

SILVA (1977), citado por SAMPAIO (1996) considera que a faixa ideal para a relação AV/AL no digestor anaeróbio está entre 0,1 e 0,3.

SAMPAIO (1996) encontrou para esta razão o valor de 0,07 e este valor mostrou-se coerente com meio propício à atividade das metanobactérias: não acúmulo de ácidos e alta alcalinidade.

A Figura 4.13 apresenta os resultados da evolução da relação AV/AL no reator metanogênico.

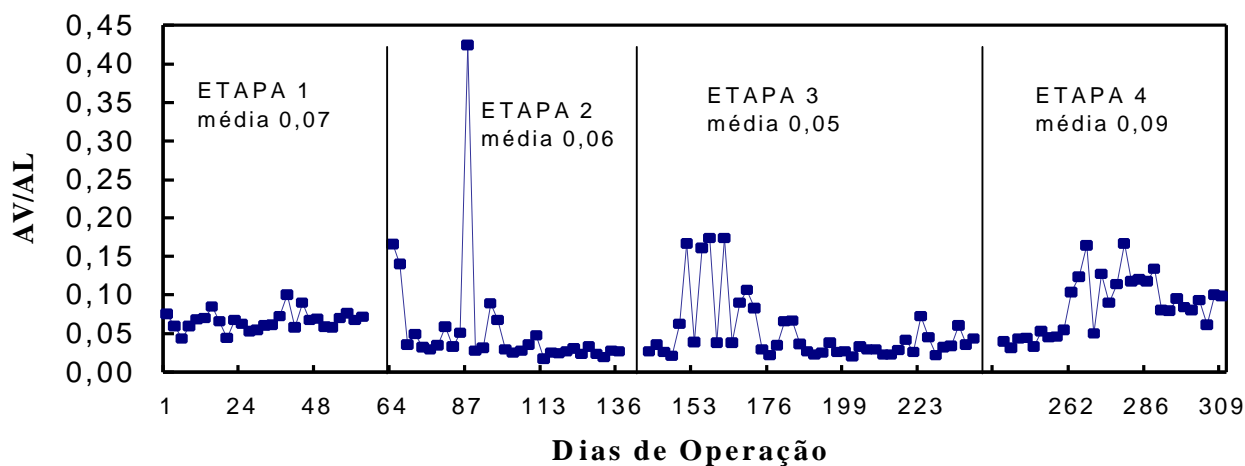


Figura 4.13 – Evolução da relação AV/AL no reator metanogênico.

Os valores médios para relação AV/AL da fase metanogênica nas etapas 1, 2, 3, e 4 deste trabalho foram de 0,07, 0,06, 0,05 e 0,09, respectivamente.

4.4.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO

A etapa final do processo global metanogênico do processo anaeróbico com separação física de fases, tem a função de consumir os substratos formados na fase acidogênica, os ácidos voláteis, H₂ e CO₂ e convertê-los em biogás, além de degradar a matéria orgânica restante.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os resultados da evolução da concentração de DQO e remoção percentual na fase metanogênica do processo anaeróbico com separação física de fases.

As concentrações médias de saída do efluente do reator metanogênico nas etapas 1, 2, 3 e 4 foram de 380, 327, 403 e 471 mg/L.

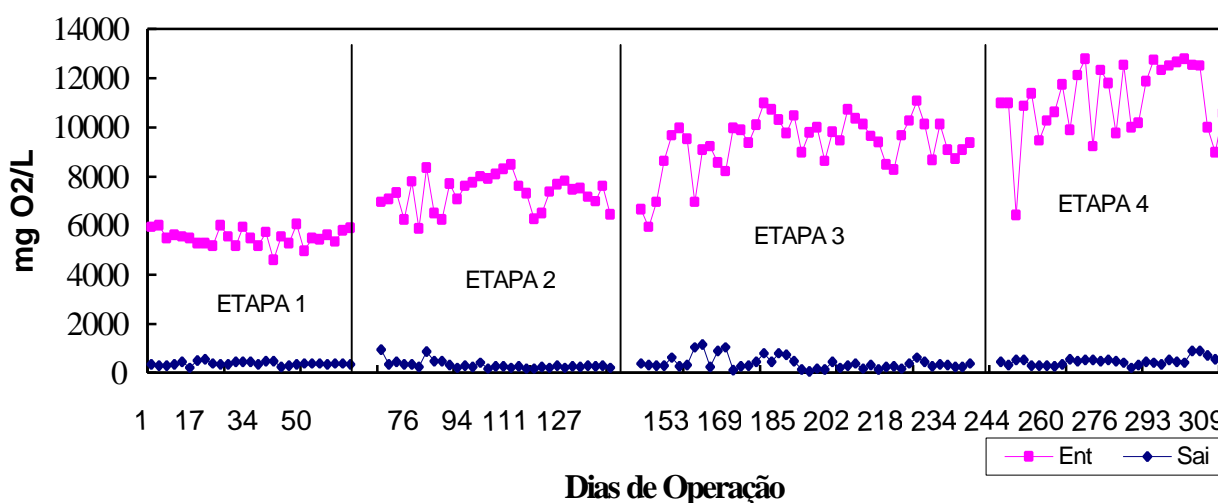


Figura 4.14 – Evolução da concentração de DQO no afluente e efluente do reator metanogênico

As eficiências médias de remoção de DQO para fase metanogênica foram, para etapa 1 de 93 %, e para as etapas 2, 3 e 4 de 96 %.

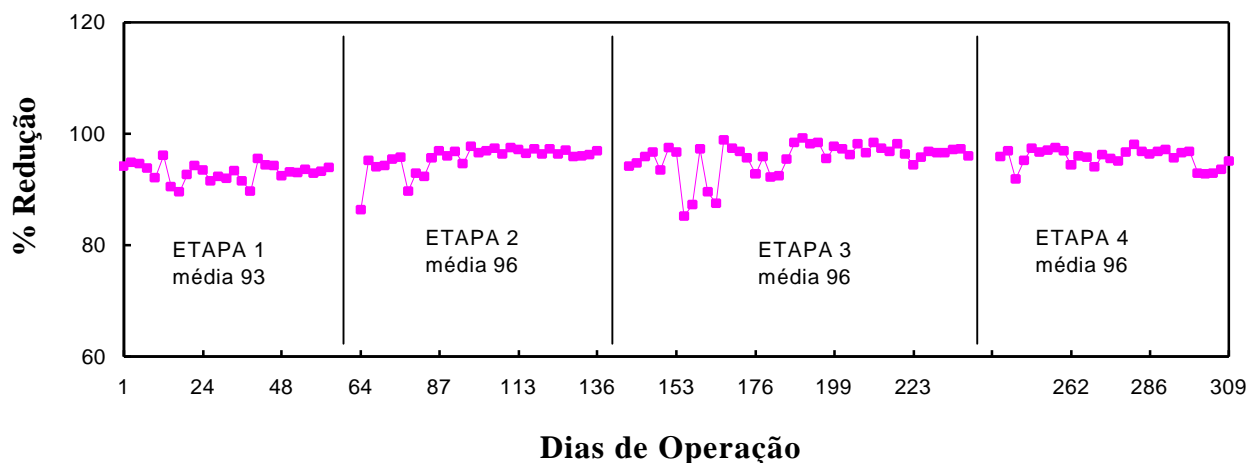


Figura 4.15 – Evolução do percentual de redução da concentração de DQO no reator metanogênico

As etapas 1, 2, 3 e 4 foram marcadas por uma estabilidade crescente e constante, visto que os dados de remoção percentual não apresentaram grande variação e que as remoções percentuais foram maiores para as maiores cargas afluentes a serem tratadas quando em regime, observado também por CORBELLINE (1994) e SAMPAIO (1996).

4.4.5 CIANETO LIVRE

No processo anaeróbio com separação física de fases o efluente da fase acidogênica é o afluente da fase metanogênica, no reator acidogênico ocorre a degradação de grande parte do cianeto livre ficando o cianeto livre restante a cargo das bactérias presentes no reator metanogênico.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os resultados da evolução da concentração de cianeto livre e remoção percentual na fase metanogênica do processo anaeróbio com separação física de fases.

As etapas 1, 2, 3, e 4 operaram com concentrações médias afluentes de 4,81, 10,62, 12,45 e 8,87 mg/L e efluentes de 0,55, 0,85, 1,61 e 2,03 mg/L. Os percentuais de remoção

média foram de 73 % para a etapa 1, 89 % para a etapa 2, 83 % para a etapa 3 e 70 % para a etapa 4.

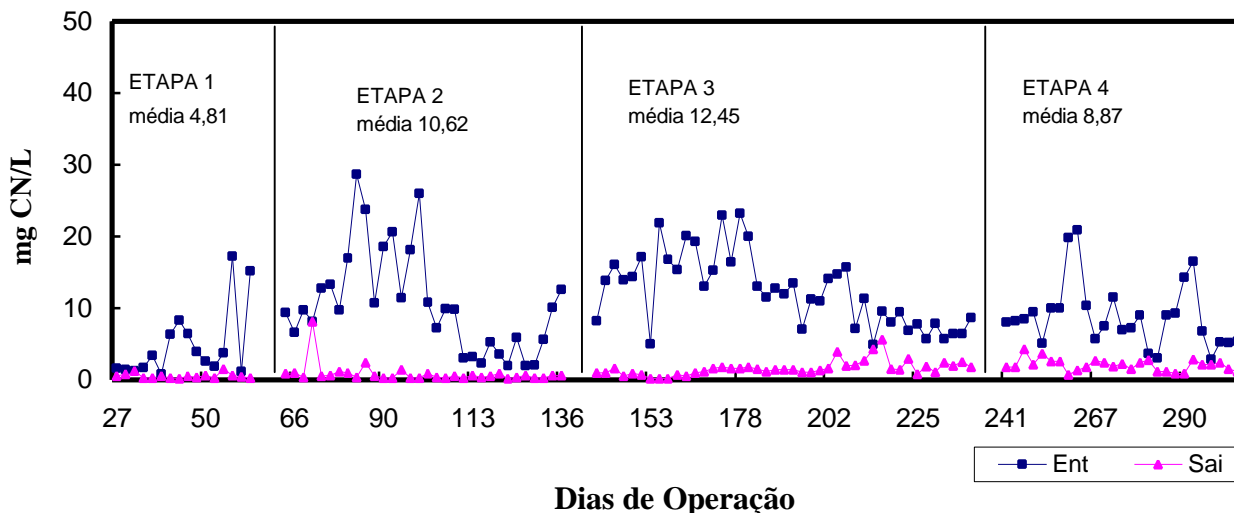


Figura 4.16 – Evolução da concentração de cianeto livre no afluente e efluente do reator metanogênico.

Os valores encontrados para a remoção percentual de cianeto livre para o reator metanogênico foram maiores que no reator acidogênico. A explicação para o fato observado pode estar na separação de fases que favoreceu a fase metanogênica, provavelmente porque o efeito tóxico do cianeto foi minimizado, devido à degradação de grande parte da concentração de cianeto afluente ao sistema na fase acidogênica, permitindo assim uma maior estabilidade da flora microbiana na fase metanogênica.

As etapas 1 e 4 foram marcadas por reduções percentuais variáveis em toda sua extensão.

A etapa 2 foi marcada por uma instabilidade inicial e o valor de redução igual a zero observado no 70º dia deveu-se à troca do reator metanogênico.

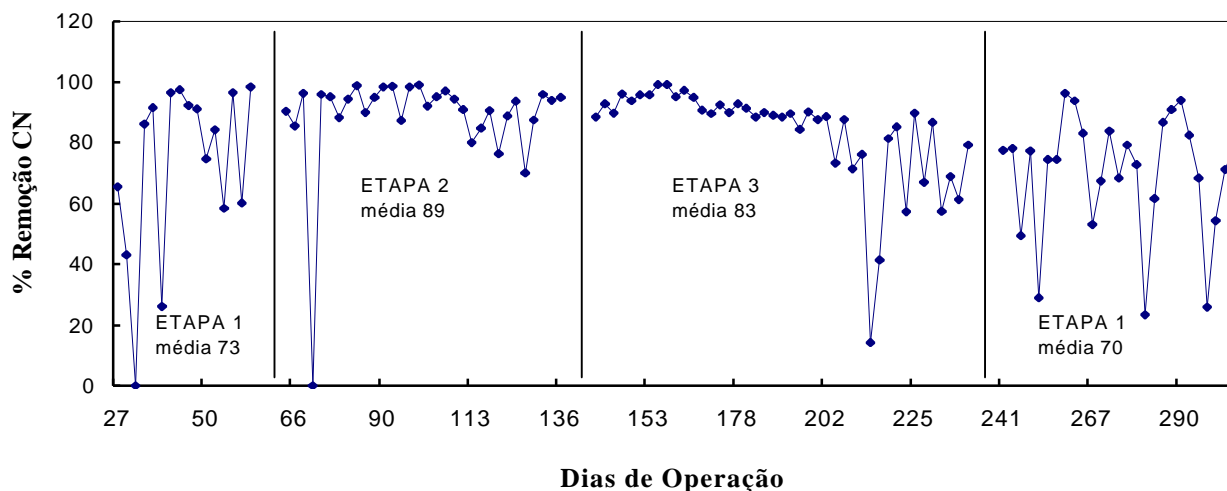


Figura 4.17 – Evolução do percentual de redução de cianeto livre no reator metanogênico

A etapa 3 foi marcada por uma estabilidade do 139^o ao 202^o e por instabilidade até o seu término.

A estabilidade apresentada nas etapas 2 e 3, é comprovada por meio da constância dos resultados de remoção percentual. Os maiores valores de remoção percentual médio de cianeto livre coincidem com as quedas de temperatura observadas durante o inverno, indicando que esta influenciou na ação dos microrganismos responsáveis pela sua degradação.

4.4.6 BIOGÁS

A composição global do biogás produzido durante a digestão anaeróbia varia de acordo com as condições ambientais presentes no reator. Esta composição muda rapidamente durante o período inicial de partida do sistema e também quando o processo de digestão é inibido. Para reatores operando de maneira estável, a composição do biogás produzido é razoavelmente uniforme. Entretanto, a proporção de gás carbônico em relação ao metano pode variar substancialmente, dependendo das características do composto orgânico a ser degradado. No processo de digestão anaeróbia de esgotos domésticos as proporções típicas de

metano e dióxido de carbono no biogás são: CH₄: 70 a 80 %; CO₂ : 20 a 30 % (CHERNICHARO, 1997).

O metano produzido no processo de digestão anaeróbia é rapidamente separado da fase líquida, devido à sua baixa solubilidade em água, resultando num elevado grau de degradação dos despejos líquidos, uma vez que este gás deixa o reator com a fase gasosa. O dióxido de carbono, ao contrário, é bem mais solúvel em água que o metano, saindo do reator parcialmente como gás e parcialmente dissolvido no efluente líquido (CHERNICHARO, 1997).

A Figura 4.18 apresenta os resultados da evolução percentual de CH₄ e CO₂ na fase metanogênica do processo anaeróbio com separação física de fases.

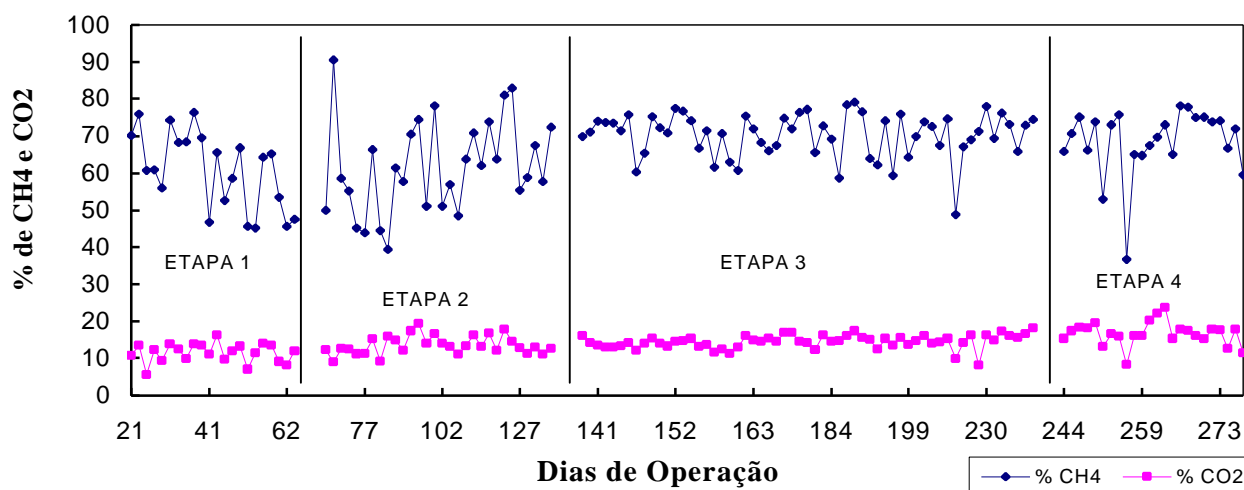


Figura 4.18 – Evolução do percentual de CH₄ e CO₂ no reator metanogênico.

Na fase metanogênica do processo anaeróbio com separação física de fases o rendimento de produção de biogás (CO₂ e CH₄), pode ser relacionado diretamente com a percentagem de redução de ácidos voláteis (SAMPAIO, 1996).

Foi observado o aumento da proporção de CH₄ na composição do biogás durante as etapas 1, 2 e 3, e uma diminuição durante a etapa 4. Embora a concentração desta etapa fosse a maior do experimento, as proporções de CO₂ em todas as etapas aumentaram.

As etapas 1, 2, 3, e 4 apresentaram percentuais de 61; 62; 70 e 69 % em CH₄ e 12; 14; 15 e 17 % em CO₂ na composição do biogás.

Os resultados obtidos para produção de biogás, corrigida para as CNTP (seco), juntamente com os valores de temperatura, são apresentados na Figura 4.19.

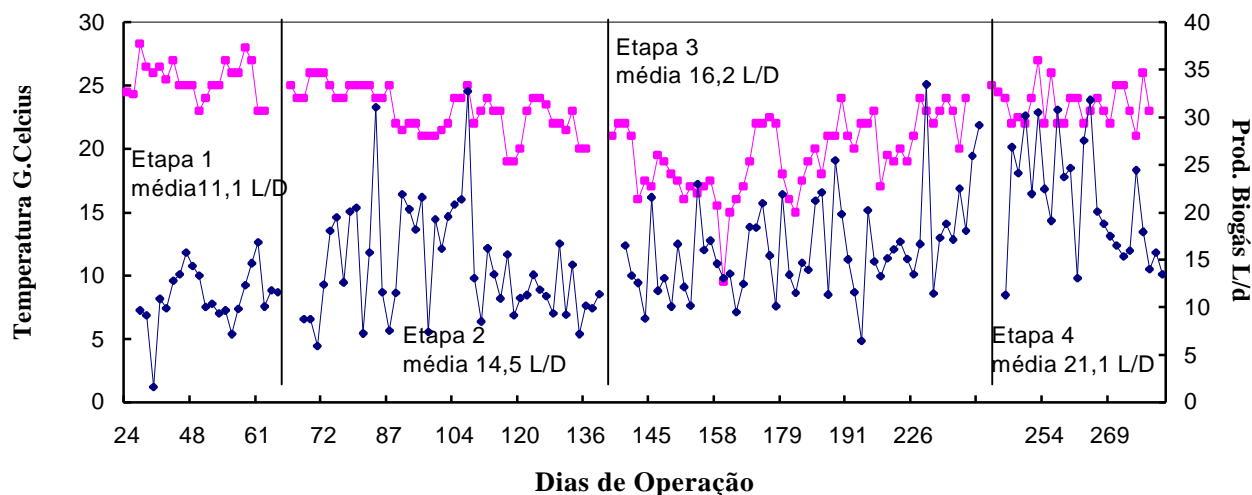


Figura 4.19 – Evolução da temperatura e produção de biogás no reator metanogênico

A composição do biogás foi influenciada pela queda de temperatura. Na etapa 3 em que a temperatura média foi de 19,5 °C, próxima a ideal (entre 20 °C e 25 °C) para produção de metano, esta etapa, foi a que apresentou a maior proporção de metano no biogás.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA COM SEPARAÇÃO FÍSICA DE FASES APLICADO AO TRATAMENTO DA MANIPUEIRA

As fases acidogênica e metanogênica foram operadas continuamente durante os 309 dias de experimento. O processo anaeróbio com separação física de fases mostrou-se altamente eficaz. A operação do sistema foi marcada pela sensibilidade do processo em relação a temperatura e a seleção de microrganismos atuante no meio, o que não foi fator preponderante na eficiência final de degradação de matéria orgânica.

Os benefícios da separação física de fases do processo anaeróbio são reconhecidos. Os dados relativos ao reator acidogênico e metanogênico demonstram a estabilidade que se pode obter, quando bem operados e controlados, e vêm confirmar os resultados obtidos por SAMPAIO (1996), que deram motivação para esta pesquisa, assim como de outros pesquisadores que já demonstraram o grande potencial do tratamento de resíduos líquidos com este processo.

4.5.1 ACIDEZ VOLÁTIL

A Figura 4.20 apresenta os resultados da evolução da concentração de acidez volátil e a Figura 4.21 a remoção percentual deste parâmetro no afluente (entrada do reator acidogênico) e efluente (saída do reator metanogênico), do processo anaeróbio em sistema de duas fases.

Os valores de concentração média de acidez volátil de entrada para as etapas 1, 2, 3 e 4 foram de 1138 mg/L, 1342 mg/L, 1692 mg/L e 1437 mg/L e de saída foram de 95 mg/L, 179 mg/L, 217 mg/L e 307 mg/L perfazendo uma remoção na acidez volátil, para as etapas 1,2, 3 e 4, de 96 %, 87 %; 87 % e 78 %, respectivamente.

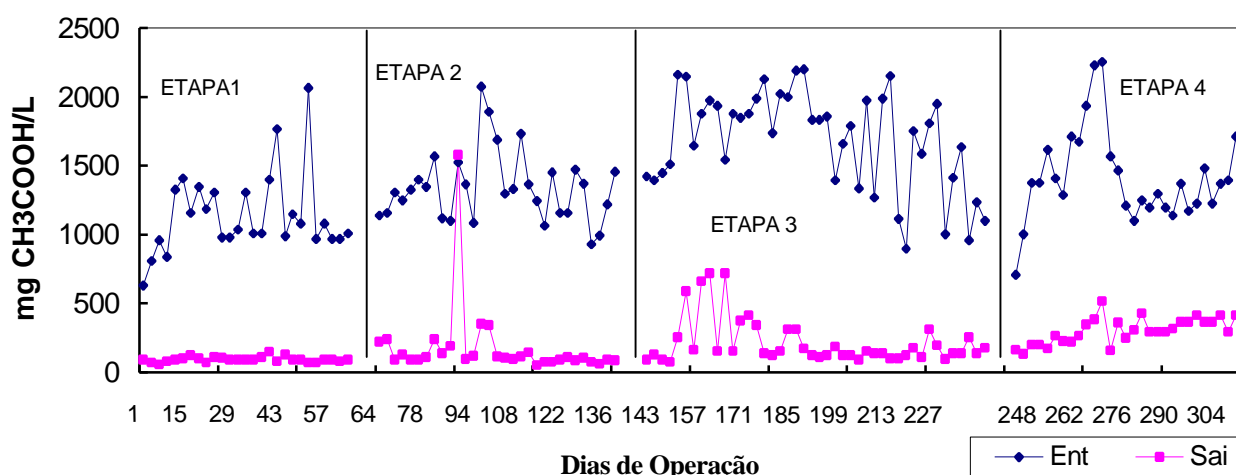


Figura 4.20 – Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.

Os valores de redução da acidez volátil para o sistema anaeróbio com separação física de fases também foram afetados pela temperatura. Pelos valores de redução percentual em todas as etapas, verifica-se que esta variação não trouxe prejuízo ao processo como um todo, que teve um percentual de redução médio total de acidez volátil da ordem de 86 %.

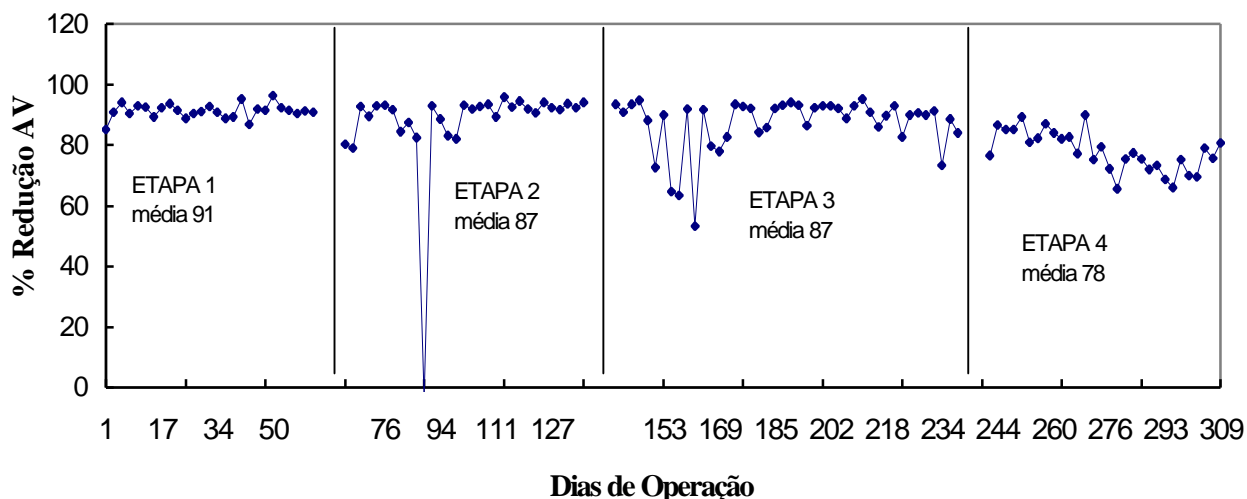


Figura 4.21 – Evolução do percentual de redução da concentração de acidez volátil no processo anaeróbio em sistema de duas fases.

Estes valores indicam que o experimento foi conduzido dentro de uma estabilidade obtida pelo equilíbrio entre as bactérias produtoras e consumidoras de acidez, que conduziram os reatores, e por consequência o processo, ao regime estacionário.

4.5.2 ALCALINIDADE

Os resultados obtidos permitem observar que a neutralização trouxe também mais estabilidade ao sistema.

A Figura 4.22 apresenta os resultados da evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato no afluente (entrada do reator acidogênico) e efluente (saída do reator metanogênico) do processo anaeróbio em sistema de duas fases.

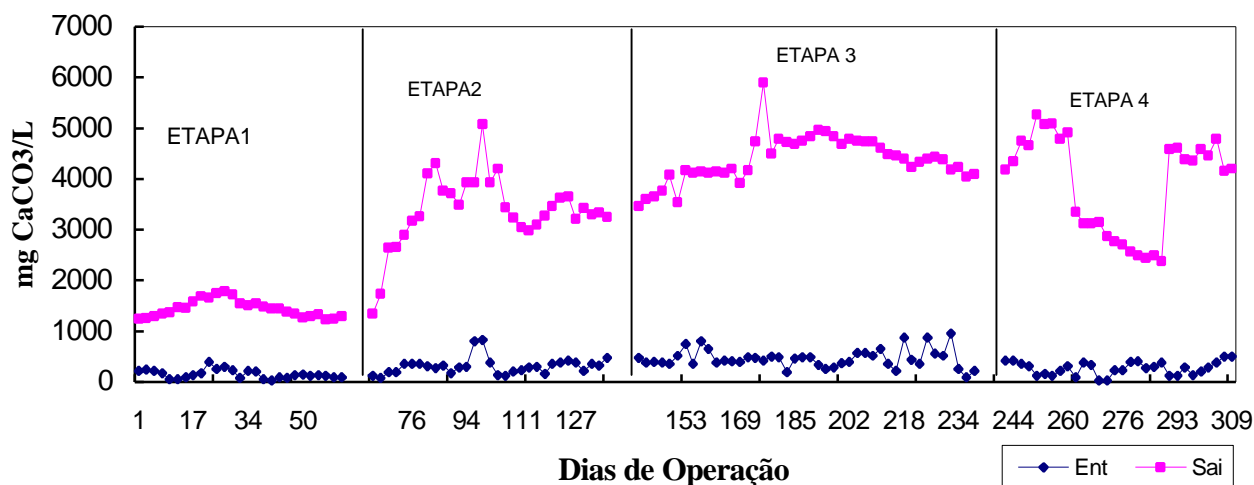


Figura 4.22 – Evolução da concentração de alcalinidade bicarbonato no afluente e efluente do processo anaeróbico em sistema de duas fases.

As Etapas 1, 2, 3 e 4 apresentaram concentrações de alcalinidade médias de saída (alcalinidade afluente + alcalinidade gerada) de 1445, 3358, 4384 e 3890 mg/L, respectivamente. Aumentos percentuais médios em relação à entrada no reator acidogênico de 834 %; 967 %; 845 % e 1283 %, foram obtidos para as etapas 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Diante desta evolução pode-se verificar, reiterando a afirmação feita por SAMPAIO (1996), a necessidade de adição constante de alcalinizantes, pois o processo por si só não consegue desenvolver o efeito tampão necessário.

4.5.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO – DQO

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam os resultados da evolução da concentração de DQO no afluente (entrada do reator acidogênico) e efluente (saída do reator metanogênico) e a sua remoção percentual no processo anaeróbico no sistema de duas fases.

Os altos níveis de degradação da matéria orgânica obtidos nas etapas 1, 2, 3 e 4 e no decorrer total do experimento demonstram a alta eficiência obtida com a digestão anaeróbia com este sistema de reatores em série.

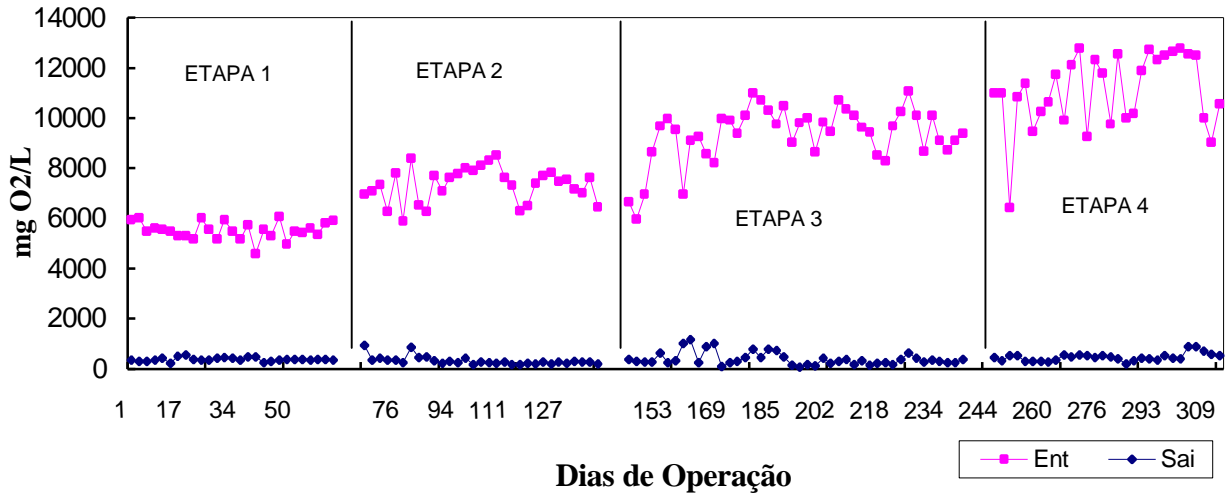


Figura 4.23 – Evolução da concentração de DQO no afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.

A eficiência média de remoção de DQO para o sistema anaeróbio como um todo foi da ordem de 96 %.

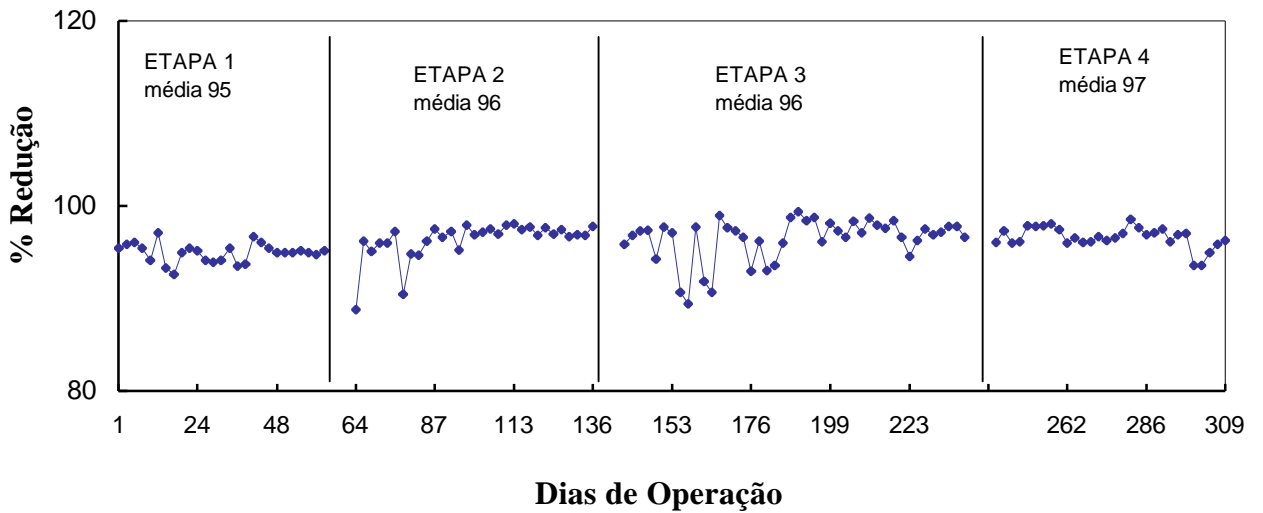


Figura 4.24 – Evolução do percentual de redução da concentração de DQO no processo anaeróbio em sistema de duas fases.

Os dados de remoção percentual mostraram-se bastante significativos e satisfatórios, visto que estes altos índices de remoção são indicativos de uma maior conversão de matéria orgânica em metano.

SAMPAIO (1996) cita que: CRAVEIRO (1982) obteve uma redução de DQO de 53,8 % com reator do tipo mistura perfeita com um TRH de 20 dias com mistura de lodo de esgoto e lixo como substratos; MOTTA (1985) obteve uma redução de DQO de 68,3 % com um sistema anaeróbio em fase única com um TRH de 20 dias, utilizando manipueira como substrato; CRAVEIRO (1994) obteve uma redução de DQO de 96,9 % com reator do tipo UASB com um TRH de 4,4 dias com glicose como substrato; todos estes autores trabalharam com temperaturas controladas.

SAMPAIO (1996) obteve nas mesmas condições ambientais e de TRH deste trabalho uma redução de DQO média do sistema no valor de 94 %, utilizando também como substrato a manipueira e aumentando as concentrações progressivamente de 3000, 4500, até 6000 mg/L de DQO.

4.5.4 CIANETO LIVRE

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os resultados da evolução da concentração de cianeto livre e sua remoção percentual no processo anaeróbio com separação física de fases.

Os percentuais médios de remoção para as etapas 1, 2, 3, e 4 foram da ordem de 97 %, 97 %, 94, % e 88 %, perfazendo uma média total de remoção durante os 309 dias de operação de 94 %.

SAMPAIO (1996) obteve para este parâmetro uma remoção média total 97 %, MOTTA (1985) e FERNANDES JR (1989), também utilizaram manipueira como substrato e alcançaram a redução da ordem de 98 % e 42 %, respectivamente.

A concentração média total de saída para o sistema foi da ordem de 1,26 mg/L, o dobro da obtida por SAMPAIO (1996), que obteve 0,6 mg/L. Porém, as concentrações utilizadas neste trabalho foram bem superiores às concentrações do trabalho de SAMPAIO (1996), confirmando a estabilidade do processo com separação de fases, mesmo operando a altas concentrações.

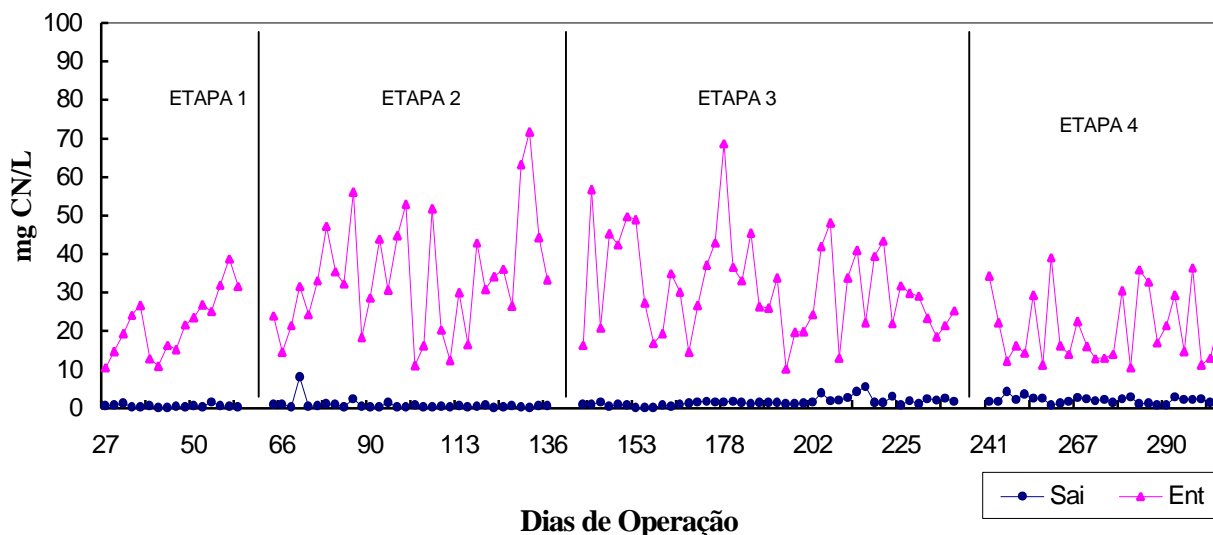


Figura 4.25 – Evolução da concentração de cianeto livre no afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.

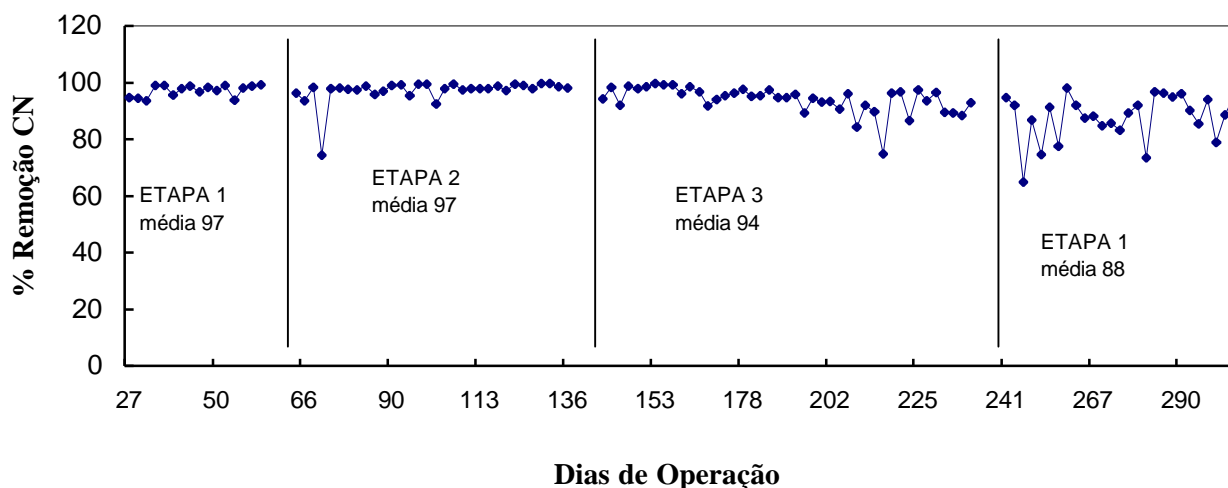


Figura 4.26 – Evolução do percentual de redução de cianeto livre no processo anaeróbio em sistema de duas fases.

Os valores encontrados para a remoção percentual de cianeto em cada uma das etapas em relação ao sistema indicam que possivelmente as bactérias responsáveis pela degradação do cianeto se mostraram sensíveis ao aumento da temperatura e da concentração afluyente.

Com o intuito de avaliar o efeito tóxico e a proporção de nitrogênio amoniacal presente nos reatores, e também sua relação com a degradação de cianeto, foram realizadas análises durante as etapas 3 e 4, visto que a degradação de cianeto provavelmente leve a formação de amônia, os níveis desta encontrados se situaram entre 50 e 200 mg/L, faixa de concentração considerada benéfica ao sistema (VAN VELSEN, 1979 citado por MOTTA, 1985). Não foi observado nenhuma relação entre as porcentagens de redução de cianeto e níveis de toxidez pela amônia neste trabalho. As menores concentrações encontrados neste período de avaliação coincide com os menores valores de redução percentual de cianeto.

4.6 INVESTIGAÇÃO DA MICROBIOLOGIA E ROTA DA PRODUÇÃO DE METANO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA EM SISTEMA DE DUAS FASES

Neste trabalho foi realizado um estudo das populações bacterianas dos reatores acidogênico e metanogênico por meio de microscopia ótica e execução de fotos em fase-contraste e fluorescência, com o intuito de investigar os microrganismos participantes do processo e os produtos por estes sintetizados, por meio de análise paralela de espectro de massa da manipueira afluenta ao sistema e dos efluentes dos reatores acidogênico, metanogênico.

Foram preparadas amostras para análises em espectrometro de massa, na manipueira coletada instantaneamente na fábrica após a prensagem da mandioca e em uma amostra coletada após o percurso de viagem Paranaíba – Maringá com o intuito de se avaliar o potencial de fermentação deste substrato, da coleta até a estocagem em congeladores.

Verificou-se que o potencial de fermentação era realmente considerável, pois as análises demonstraram que o número de compostos após o trajeto aumentava em grande proporção, com predominância de álcoois de alto peso molecular e traços de ácido fórmico, entre outras associações de grupos carboxílicos, aminos e éteres. Assim fica caracterizado superficialmente o substrato afluenta ao reator acidogênico.

Na análise de espectro de massa do efluente do reator acidogênico (reator de mistura completa) verificou-se, entre outros compostos, a presença dos ácidos propiônico, n-butírico, n-valérico e caprótico, não tendo sido detectado o ácido acético. Isto indica que no reator acidogênico ocorria a hidrólise e a acidogênese. O ácidos encontrados são produtos do metabolismo de bactérias que excretam os mesmos.

A análise microbiológica do mesmo efluente indicou que a flora bacteriana do reator acidogênico era composta, em sua maioria, por filamentos e bacilos acidogênicos fermentativos (bactérias fermentativas hidrolíticas), não fluorescentes, característicos da fase hidrolítica da fermentação, apresentada nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29. Tudo indica que as mesmas são pertencentes ao grupo de bactérias anaeróbias facultativas.

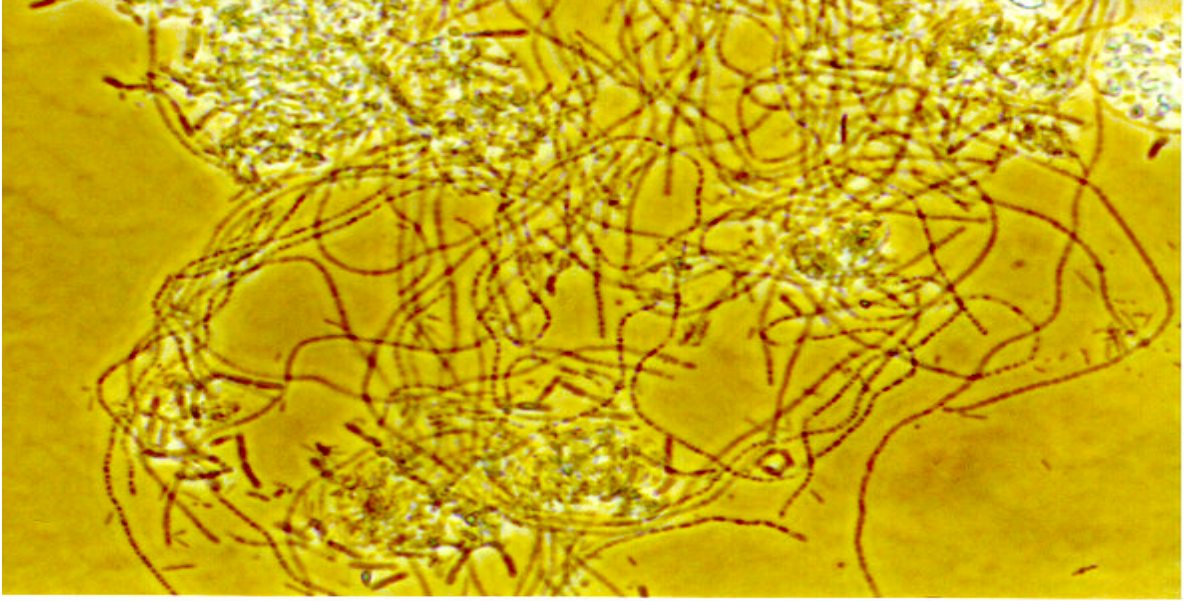


Figura 4.27 – Grupo de bactérias acidogênicas: Contraste de fase - *filamentos acidogênicos fermentativos*

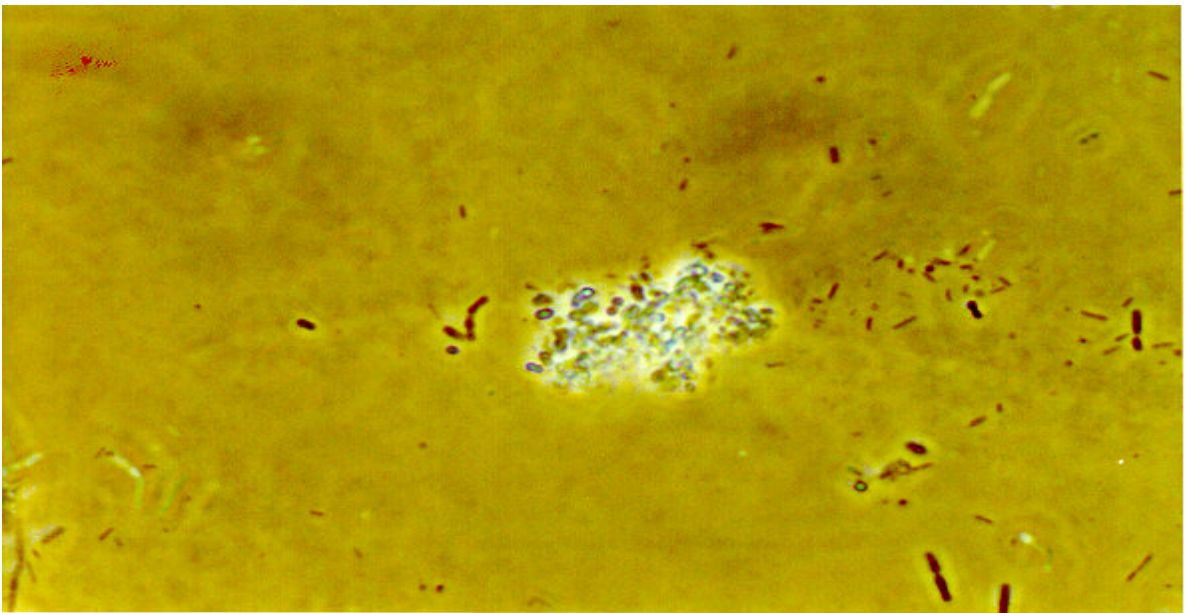


Figura 4.28 – Grupo de bactérias acidogênicas: Contraste de fase - *bacilos acidogênicos fermentativos*

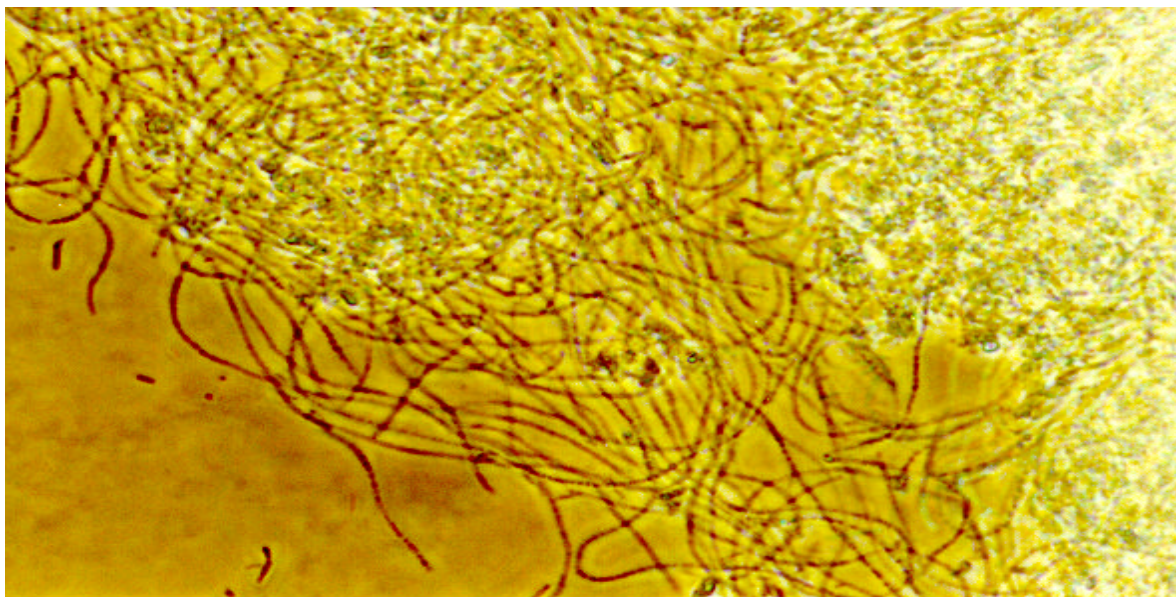


Figura 4.29 – Grupo de bactérias acidogênicas: contraste de fase de *filamentos* e *bacilos acidogênicos fermentativos*

Foram realizadas análises da população microbiana do reator metanogênico em 4 pontos, de 15 em 15 cm a partir da base do reator (reator de fluxo ascendente). A maior concentração da flora bacteriana foi encontrada na base do reator em virtude da formação de grânulos característicos, que servem como suporte para a população microbiana e propiciam um bom desenvolvimento dos microrganismos em reatores do tipo UASB. A concentração da população de bactérias diminuía à medida que o leito ascendia, mas todas as espécies foram encontradas.

A análise das amostras do reator metanogênico indicou a presença de uma vasta população microbiana metanogênica. Entre estas houve o predomínio de *Bacilos Curvos* e *Retos* (não fluorescente), *Bacilos Delgados* (fluorescente), *Cocos* (fluorescente), bactérias do gênero *Methanothrix* (não fluorescente) e ainda a presença de bactérias do gênero *Methanosarcina* (fluorescente), apresentados na Figura 4.30.

Somente na base do reator metanogênico foram detectados ácidos provenientes do reator acidogênico, excetuando o propiônico. Estes resultados indicam que possivelmente a fase acetogênica é uma fase transitória entre os dois espaços físicos do processo. Neste ponto também não foi detectado o ácido acético.

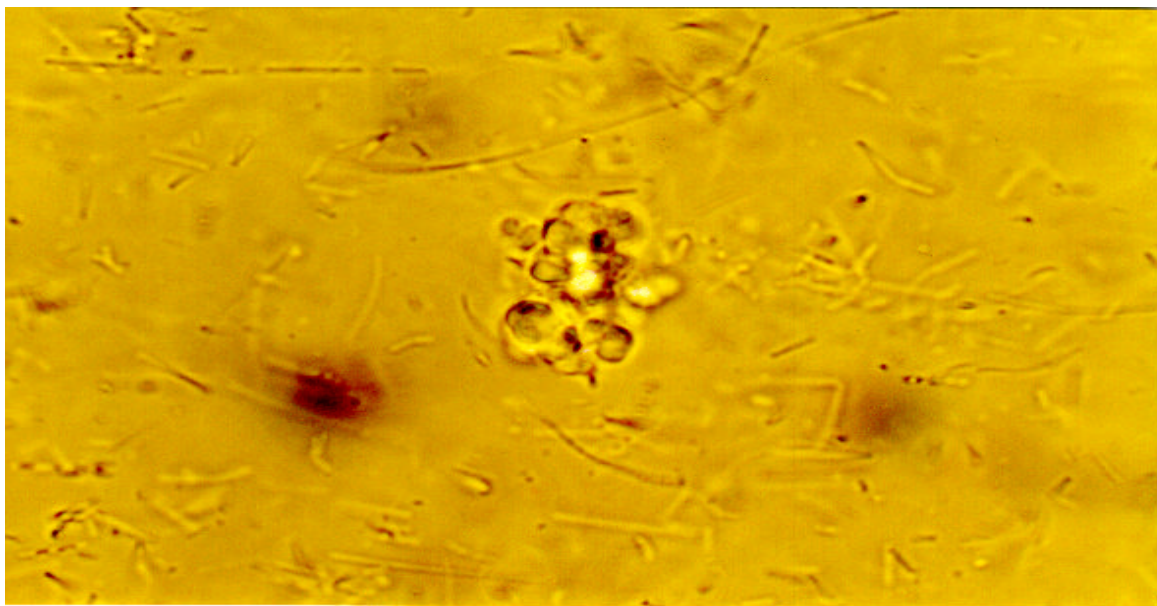


Figura 4.30 – Contraste de fase - grupo de bactérias metanogênicas *Bacilos Delgados*, *Cocos*, *Methanosarcina* e *Methanotherix*

As bactérias acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas tais como o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato.

Dos produtos sintetizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas bactérias metanogênicas.

Hidrogênio em quantidade é formado durante a síntese dos ácidos acético e propiônico, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. Provavelmente o hidrogênio produzido na interface dos reatores tenha sido consumido do meio pelos *Bacilos Delgados*, *Retos* e *Cocos*, organismos metanogênicos presentes, apresentados nas figuras 4.31 e 4.32, que são consumidores de hidrogênio (bactérias hidrogenotróficas) e produtores de metano por meio do H_2 e CO_2 . Estes auxiliam no processo baixando a pressão parcial do hidrogênio do meio, favorecendo a formação de acetato para outra bactérias.

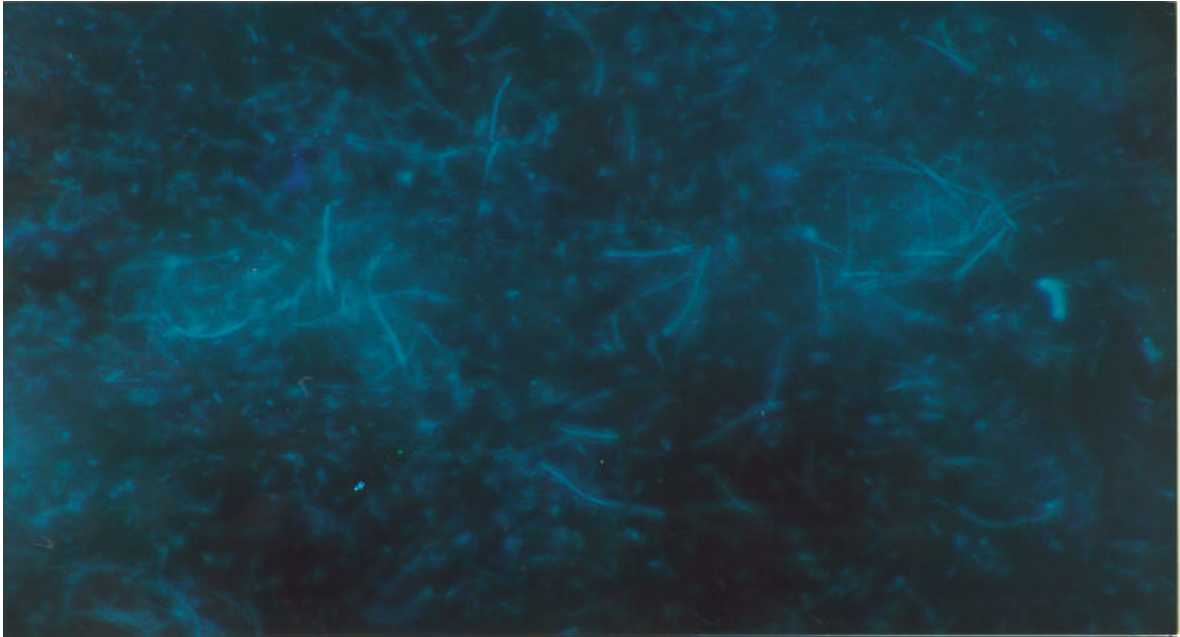


Figura 4.31– Grupo de bactérias metanogênicas fluorescência: *Cocos e Bacilos Delgados*



Figura 4.32 – Grupo de bactérias metanogênicas fluorescência: *bacilos delgados*

A presença e predomínio das bactérias do gênero *Methanothrix* (acetoclásticas) indicam que a formação de parte de metano se faz via consumo do acetato, substrato preferencial, estas espécies de bactérias metanogênicas são predominantes na digestão anaeróbia.

As bactérias do gênero *Methanothrix* que desenvolvem-se na forma de filamentos e se agrupam formando “feixes”, apresentadas nas Figuras 4.33 e 4.34; e microrganismos pertencentes ao gênero *Methanosarcina*, que se desenvolvem na forma de Cocos e se agrupam formando “pacotes”, foram encontrados no sistema com separação de fases estudado, apresentadas nas Figuras 4.35 e 4.36.

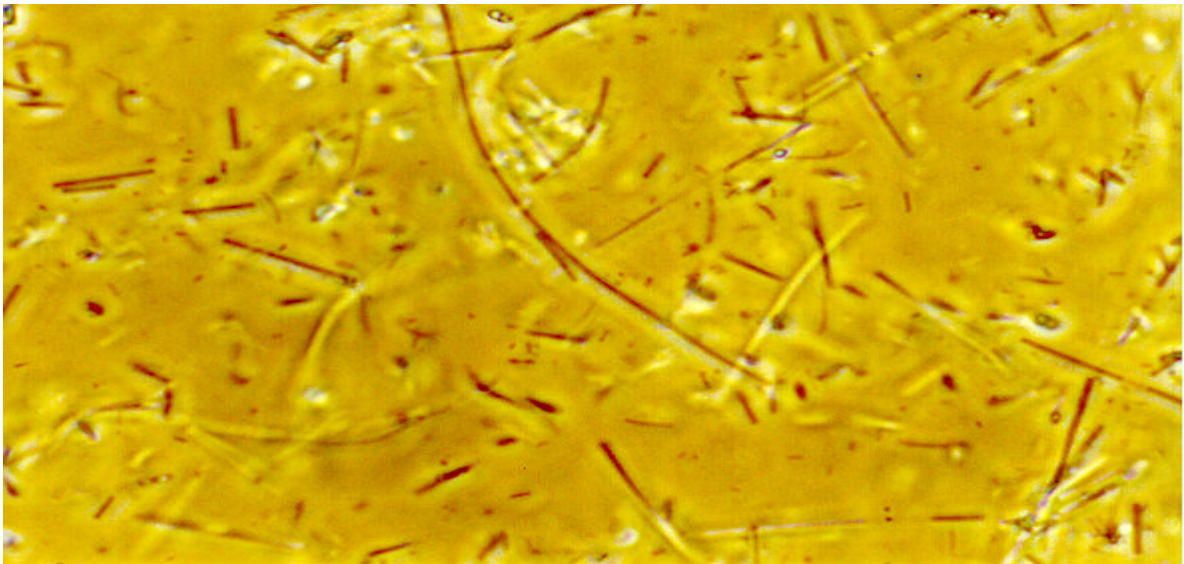


Figura 4.33 – Grupo de bactérias metanogênicas: Contraste de fase - *Methanothrix*

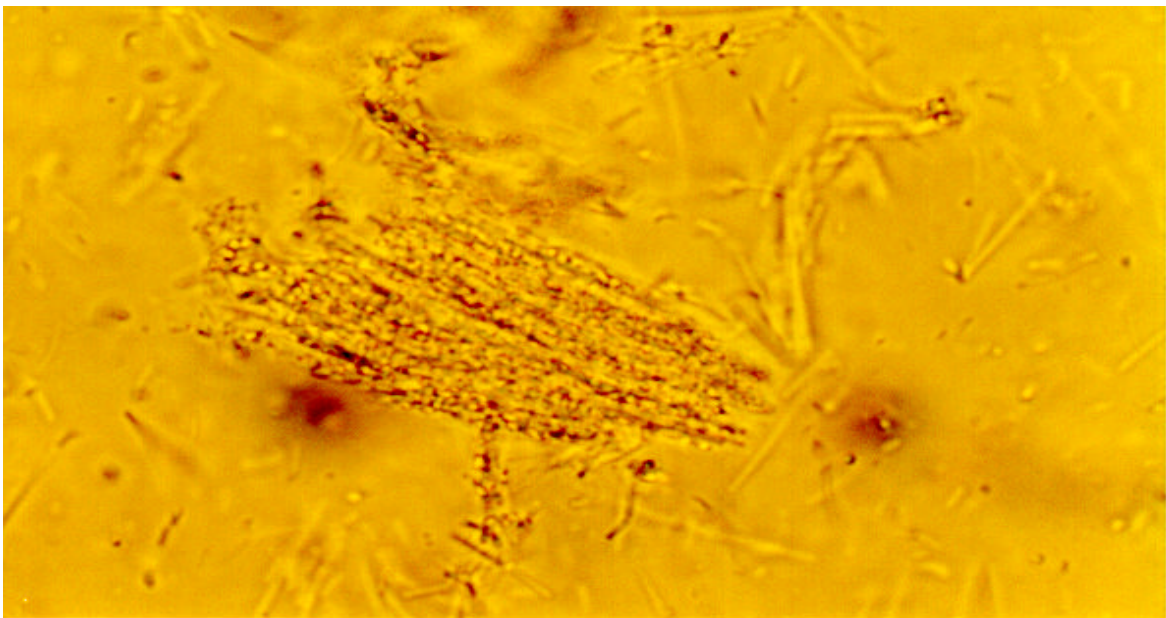


Figura 4.34 – Grupo de bactérias metanogênicas: contraste de fase - *Methanothrix* “feixes”

A presença das bactérias metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas são indicativo da manutenção da estabilidade da fase metanogênica da separação física de fases.

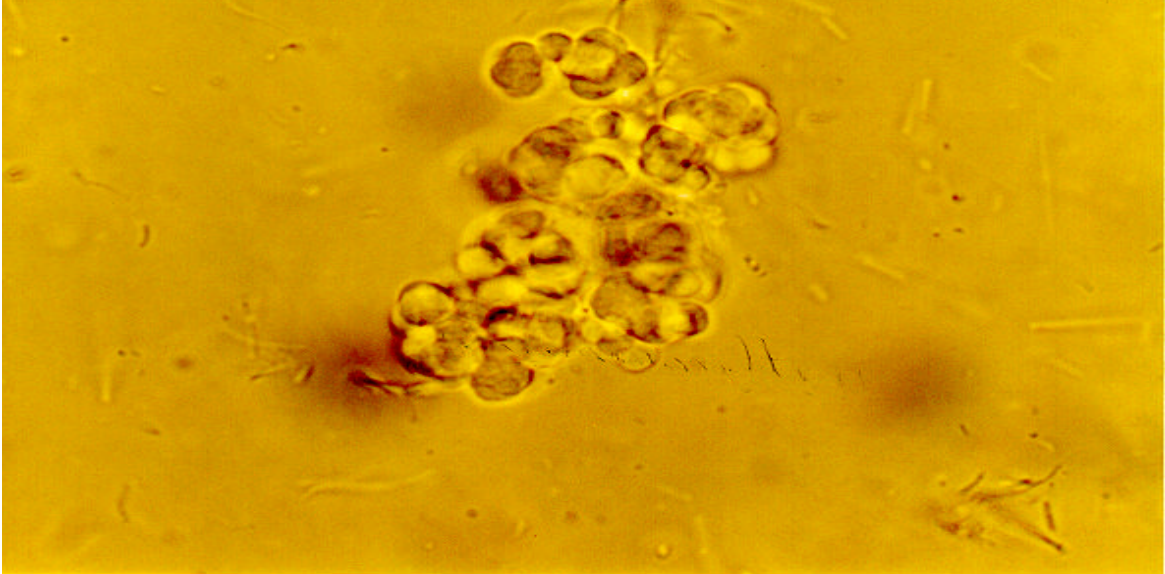


Figura 4.35 – Grupo de bactérias metanogênicas: Contraste de fase – *Methanosarcina*, “pacotes”

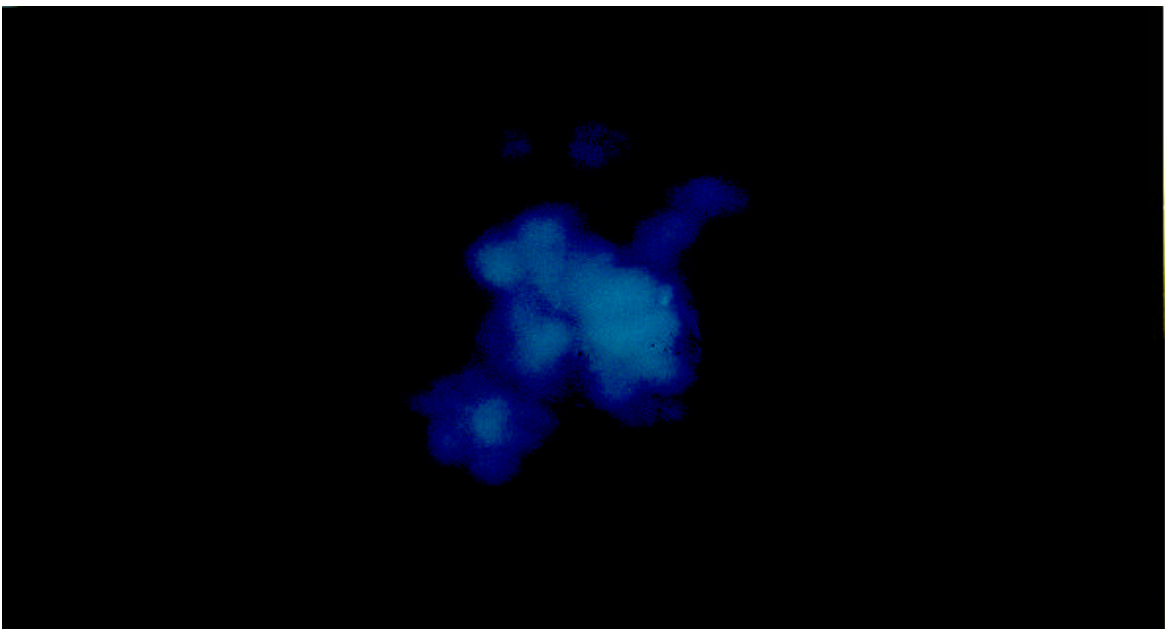


Figura 4.36 – Grupo de bactérias metanogênicas: fluorescência - *Methanosarcina*

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

- ✓ A performance do processo de tratamento anaeróbio com separação física de fases utilizado neste trabalho foi bastante satisfatória e semelhante à performance de processos que operam em fase única, com temperatura controlada e tempos de retenção hidráulica superiores. O que pode ser avaliado pelos resultados de redução média percentual obtidos e biogás produzido.
 - DQO → 96,0 %
 - Cianeto Livre → 94,0 %
 - Biogás → média 15,7 L/dia com teor de 65 % em metano
 - Média de 0,224 litro CH₄/g DQO destruído

- ✓ A inclusão do tanque de neutralização no processo trouxe maior estabilidade ao sistema fazendo com que se mantivesse níveis de pH considerados ótimos para o afluente do reator metanogênico.

- ✓ A temperatura apesar de ambiente influenciou na performance dos reatores do processo:
 - Reator acidogênico, causando quedas nos percentuais de aumento da acidez volátil ;
 - Reator metanogênico, causando quedas na redução da acidez volátil e consequente diminuição na produção de biogás

- ✓ Os resultados médios totais obtidos para relação $AV/AL_{\text{reator acidogênico}}=1,52$ e $AV/AL_{\text{reator metanogênico}}=0,06$ indicam que o processo estava sob controle e que sistema respondeu aos aumentos da acidez volátil, com manutenção dos níveis de alcalinidade satisfatórios impedindo o descontrole do sistema.
- ✓ O aumento da carga orgânica e a variação ambiental da temperatura pouco influenciaram na composição dos ácidos orgânicos detectados;
- ✓ Os ácidos predominantes na acidogênese conduzida com pH na faixa de 5,5 a 6,0 foram os ácidos propiônico e butírico.
- ✓ O aumento da carga orgânica e as quedas de temperatura causaram influência negativa sobre os microrganismos atuantes na degradação de cianeto livre nas fases acidogênica e metanogênica.
- ✓ A concentração de amônia manteve-se em níveis considerados normais não foi observado relação entre níveis da toxidez da quantidade de amônia no processo e a redução percentual de cianeto livre. No entanto, a produção de amônia foi reduzida com a diminuição na redução percentual de cianeto livre nos reatores, indicando que esta substância possivelmente seja um produto da degradação do mesmo.
- ✓ A análise microbiológica da flora bacteriana do reator acidogênico indica que houve uma seleção de microrganismos neste reator, visto que era composto predominantemente por filamentos e bacilos acidogênicos fermentativos, não fluorescentes, característicos da fase hidrolítica da fermentação, possivelmente pertencentes ao grupo de bactérias anaeróbias facultativas.
- ✓ A análise microbiológica da flora bacteriana do reator metanogênico indica que esta era composta por uma vasta população microrganismos, predominantemente *bacilos retos, delgados*, responsáveis pela utilização do hidrogênio do meio e *methanotrix* que utiliza o acetato, e ainda *cocos* e *methanosarcina* característicos da fase metanogênica do processo anaeróbio.

5.2 SUGESTÕES

- ✓ Uma maior investigação dos microrganismos atuantes nas fases acidogênica e metanogênica com o fim de elucidar a rotas de produção de ácidos voláteis, degradação de cianeto livre e produção de metano.
- ✓ Diminuir o tempo de residência hidráulico para os dois reatores em função das concentrações de matéria orgânica já testadas.
- ✓ Estudar a influencia da recirculação de lodo no reator acidogênico, procurando obter mistura perfeita, com a eliminação da agitação mecânica.
- ✓ Testar maiores cargas orgânicas aplicadas de manipueira.
- ✓ No reator metanogênico criar pontos de coleta ao longo do leito, com o propósito de facilitar coleta para detecção dos produtos sintetizados em cada ponto.
- ✓ Em função da quantidade de matéria orgânica residual afluyente, adicionar ao sistema um processo terciário: desnitrificação , processo com membranas, etc..
- ✓ Avaliar os potenciais custo-benefício de implantação e cogeração de energia.

BIBLIOGRAFIA

- ADOLFO LUTZ, N.A.I., 1985, **Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos**. Livro, Vol. 1, 3ª Edição, Editoração Débora D. Estrella Rebocho, São Paulo, SP, 325 pp..
- ANRAIN, E., 1983, **Tratamento de Efluentes de Fecularias em Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo**. Anais, 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Camboriú, SC, pp. 1-21.
- CEREDA, M. P., 1985, **Utilização de Resíduos de Indústrias de Farinha de Mandioca em Digestão Anaeróbia**. Tese de M. Sc., Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, SP, Brasil.
- CHERNICHARO, C.A.L. & AROEIRA, R, 1994, **Metodologia para Avaliação de Alcalinidade em Processos Anaeróbios**. Revista, Bio-Engenharia Sanitária e Ambiental, Ano III, pp. 31-36.
- CHERNICHARO, C.A.L., 1997, **Reatores Anaeróbios**. Livro, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- CORBELLINI, P.A., 1994, **Estudos Preliminares Sobre a Digestão Anaeróbia em Duas Fases com Substrato Sintético á Base de Glicose**. Artigo, Rev. Bio-Engenharia Sanitária e Ambiental, Ano III, nº 1, pp. 11-21.

- CRAVEIRO, A.M., 1982, **Influência da Proporção de Lixo e Lodo de Esgoto no Processo de Digestão Anaeróbia Desses Resíduos**. Tese de M. Sc., Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- CRAVEIRO, A.M., 1994, **Desempenho e Estudos Cinéticos de Biodigestores Híbridos com Diferentes Porcentagens de Enchimento**. Tese de D. Sc., Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- DEL NERY, V., 1993, **Digestão Anaeróbia em Duas Fases com Culturas Mistas Acidogênicas e metanogênicas Imobilizadas Separadamente em Gel Agar**. Tese de D.Sc, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, Brasil.
- FERNANDES JR, A., 1985, **Ocorrência de Instabilidade e Forma de Seu Controle na digestão Anaeróbia de Manipueira, em Reator de Bancada de Mistura Completa**. Tese de M. Sc., Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, SP, Brasil.
- FERNANDES JR, A., 1995, **Digestão Anaeróbia de Manipueira em Separação de Fases Cinética da Fase Acidogênica**. Tese de D. Sc., Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, SP, Brasil.
- GHOSH, S. & KLASS, D.L., 1978, **Two-Phase Anaerobic Digestion**. Artigo Biochemistry, Rickmansworth, vol.13, nº 4, pp. 15-24.
- IGLESIA, M.R.L., 1985, **Apresentação de Novos Conceitos de Biodigestores para Diminuição do Tempo de Retenção Hidráulica**. Artigo, rev. Microbiol., São Paulo, 16(1), pp. 76-82, Jan./mar..
- KIEHL, E.J., 1985, **Fertilizantes Orgânicos**. Livro, Editora Agronômica "CERES" Ltda., São Paulo, SP, 429 pp..

- LACERDA, T.H.M., 1991, **Estudo Cinético da Fase Metanogênica de Substrato de Manipueira**. Tese de D. Sc., Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, SP, Brasil.
- LEONEL, M., 1994, **Manipueira como Meio de Cultivo e Fermentação na Produção de Ácido Cianídrico por Aspergillus Niger**. Tese de M.Sc, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura, Piracicaba, SP, Brasil.
- MOTTA, L.C., 1985, **Utilização de Resíduos de Industrialização de Farinha de Mandioca em Digestão Anaeróbia**. Tese de M.Sc, Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP, Botucatu, SP, Brasil.
- PERES, C.S., 1982, **Microbiologia da Digestão Anaeróbia**. Artigo, 5^o Simpósio Nacional de Fermentação, Viçosa Sociedade Brasileira de Microbiologia, pp. 1- 40.
- POHLAND, F.G. & GHOSH, S., 1971, **Developments in Anaerobic Stabilization of Organic Wastes – The Two Phase Concept**. Artigo, Environmental Letters, vol 1, nº 4, pp. 255-266.
- ROCHA, R.R.A., 1997, **Nitrificação e Desnitrificação de Efluentes Líquidos**. Tese de M.Sc, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Maringá, PR, Brasil.
- SAMPAIO, B. M.L., 1996, **Viabilidade do Processo de Tratamento Anaeróbio do Resíduo da Industrialização da Mandioca em Sistema de Duas Fases**. Tese de M.Sc., Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Maringá, PR, Brasil.
- SILVA, M.O.S.A., 1977, **Análises Físico-Químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgotos**. Livro, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental–CETESB, São Paulo, SP, 226 pp..

SOUZA, M.E. & VIEIRA, S.M.M., 1981, **Métodos Analíticos para o Acompanhamento da Biodigestão**. Artigo, Revista Energia Font. Alternativa, Vol 3, nº 15, pp. 26-36.

TAKAHASHI, M. & CEREDA, M.P., 1986, **Métodos de Avaliação de Rendimento de Manipueira na Produção de Metano.**, Artigo, 4^o Congresso Brasileiro de Mandioca, , Camboriú, SC, Brasil.

TAVARES, C.R.G., 1992, **Tratamento Aeróbio de Efluentes em Bio-Reatores de Leito Fluidizado Trifásico**, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANEXOS

ANEXO 1

Metodologia para determinação de umidade, sólidos totais e sólidos voláteis, descrita por SILVA (1977).

Material

Cápsula de porcelana previamente limpa, incineradas (600 °C por 2 horas) e taradas (P1).
Pesar 20g do material homogeneizado ou 20 mL se for líquido (P2). Levar a cápsula à estufa a 100 °C, até secagem completa (cerca de 2 horas). Esfriar em dessecador e pesar (P3).

Cálculo

Peso da amostra = P2-P1

Umidade (%) = $\frac{(P2-P1)-(P3-P1)}{(P2-P1)} \times 100$

Sólidos Totais (%) = 100 – Umidade (%)

Colocar a cápsula na qual se determinou sólidos totais na mufla a 600 °C, até aparecimento de cinzas brancas (cerca de 30 minutos). Esfriar no dessecador e pesar em balança de precisão (P4).

Cálculo

Sólidos voláteis (%) = $\frac{P3-P4}{P2-P1} \times 100$

ANEXO 2

Metodologia para determinação de alcalinidade e acidez volátil, descrita por SILVA (1977).

Procedimento

- Aferir o potenciômetro a pH 7,0. Lave e seque o eletrodo.
- Centrifugue a 2500 rpm, a amostra, durante 5 minutos até obter uma quantidade aproximada de 70 a 100 mL de sobrenadante.
- Filtre o sobrenadante em um papel de filtro qualitativo, recolhendo o filtrado em cilindro graduado de até 50 mL, colocando depois essa quantidade em bequer de 100 mL.
- Meça o pH da amostra e titule os 50 ml da amostra com H₂SO₄ a 0,02N até pH 4,0 (anote o volume de ácido quando o potenciômetro indicar pH = 4,3). O volume gasto na titulação é usado na fórmula abaixo para calcular a alcalinidade total em CaCO₃.

Cálculo

$$\text{Alcalinidade (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{ac} \times N \times 50.000}{V_{amostra}}$$

N = normalidade do ácido

V_{ac} = volume de ácido utilizado na titulação

V_{amostra} = volume de amostra

A mesma amostra é utilizada na determinação de acidez volátil.

- Continua-se adicionando ácido sulfúrico 0,02 N, até pH 3,5 a 3,3.
- Coloque o bequer sobre a tela de amianto e aqueça levemente (para eliminar o gás carbônico formado na reação) em ebulição por exatamente 3 minutos. Esfrie em banho de água até a temperatura ambiente.

- Usando uma solução de NaOH 0,1 N (ou 0,05 N) leve a solução novamente a pH 4,0. Anote a leitura da bureta. Complete a titulação até pH 7,0. A acidez volátil será calculada com a equação abaixo e o volume de base será o gasto na titulação

$$\text{Acidez volátil (mg CH}_3\text{COOH/L)} = \frac{V_{\text{base}} \times N \times 60.000}{V_{\text{amostra}}}$$

N = normalidade do NaOH

V_{ac} = volume de NaOH utilizado na titulação

V_{amostra} = volume de amostra

ANEXO 3

Metodologia para determinação da demanda química de oxigênio – DQO, descrita por TAVARES (1992).

Reagentes

□ Solução oxidante

Colocar em um balão volumétrico de 1000 mL 10,216g de $K_2Cr_2O_7$ seco a 107 °C, 167 mL de H_2SO_4 e 500 mL de água destilada, esperar resfriar, e após completar o volume com água destilada.

□ Solução de catálise

Solução de sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado, 10 g de sulfato de prata em 1 litro de ácido sulfúrico concentrado.

□ Solução de padronização

Preparar uma série de soluções padrões a partir de uma solução a 0,8509 g de KHP L^{-1} , que corresponde a uma concentração de 1000 mg $O_2 L^{-1}$.

Reação

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante ($K_2Cr_2O_7$); 2,5 mL de amostra ($DQO < 600 \text{ mg } O_2^{-1}$); 3,5 mL de solução de catálise. Fechar e misturar 2 a 3 vezes. Colocar no rator (COD REACTOR HACH) a 150 °C durante 2 horas. Ler a absorbância a 600 nm após ligeiro resfriamento.

Obs: Se a amostra contiver íons Cl^- , a leitura deve ser feita quando o tubo ainda estiver quente, pois os íons Cl^- precipitam com prata, a frio, falseando a leitura.

ANEXO 4

Metodologia para determinação de nitrogênio, descrita pelo instituto Adolfo Lutz (1984).

Reagentes

- H_2SO_4 concentrado
- Mistura digestora – pode variar conforme o método a ser usado, sendo o mais comum a compostos dos seguintes sais e proporção: 100 partes de sulfato de sódio ou potássio (anidro); 1 parte de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$); 0,8 partes de selênio metálico em pó.
- NaOH concentrado – Dissolva 400 g de NaOH, em um litro de água destilada (40%).
- Solução de ácido bórico (H_3BO_3): 45 p/v (500 mL de sol., 20 g de ácido bórico)
- Solução indicadora de solução Alcoólica de verde de bromocresol 0,1% em etanol (preparar 25 mL, 0,025 g de vermelho de metila).
- Solução indicadora de vermelho de metila 0,1 % em etanol (preparar 25 mL, 0,025g de verde de bromocresol).
- Solução de HCl 0,02 N, com fator conhecido.

Marcha do processo

- ✓ Pesar de 100 a 200 mg de amostra seca ao ar e embrulhar em papel impermeável ou de filtro, introduzindo o embrulho no balão de Kjeldahl de 100 mL. No caso de urina, usar 1 mL diretamente no balão e pesar. Adicionar a seguir, 1 a 2 g da amostra catalisadora (digestora) e de +/- 12 mL de H_2SO_4 concentrado.
- ✓ Aquecer o balão moderadamente, no início, evitando a formação de espuma e depois fortemente, até que o conteúdo do balão fique claro. Aquecer então por mais 30 minutos, tendo o cuidado de não deixar que a chama, se for o caso, atinja o nível superior do líquido.
- ✓ Deixar esfriar e adicionar uma pequena porção de água destilada (10-15 ml).

- ✓ Transferir imediatamente para o conjunto de destilação e adicionar 40 ml de NaOH (1+1). Num erlenmeyer de 250 mL, colocar 25 mL de solução de H_3BO_3 + indicador (15 mL de vermelho de metila e 6 mL de verde de bromocresol) e adaptar ao conjunto de destilação para receber o NH_3 . A ponta do condensador deve ser introduzida na solução, a fim de evitar perda da amônia.
- ✓ Destilar o conteúdo, até que algumas gotas de destilação não apresentem reação com reativo de Nessler (K_2HgI_4), o que indicará o fim da destilação. O volume de destilado é, aproximadamente 100 mL.
- ✓ Lavar a ponta do condensador com água destilada, assim como as paredes superiores do erlenmeyer e titular com HCl de fator conhecido.
- ✓ Deve-se fazer 2 testes em branco com o objetivo de eliminar a interferência e contaminação dos reagentes, assim como o papel usado. O teste em branco é feito sempre que novos reagentes são preparados.

Cálculo

$$\%N = \frac{V_{ac} \times N \times f_{ac} \times 14 \times 100}{P_{amostra}}$$

V_{ac} = volume do ácido utilizado na titulação

N = normalidade

f_{ac} = fator de padronização do ácido

$P_{amostra}$ = massa da amostra utilizada

ANEXO 5

Metodologia adaptada para determinação da percentagem de carbono em matéria úmida, segundo a metodologia descrita por KIEHL (1985).

Reagentes

- Dicromato de potássio 1 N; dissolver 49,04 g de K_2CrO_7 em água, completando a 1 L.
- Ácido fosfórico a 85%.
- Difenilamina; dissolver 0,5 g de difenilamina em uma mistura de 20 mL de água e 100 mL de ácido sulfúrico concentrado; pode-se substituir este reagente pelo seguinte, que dá viragem mais nítida; solução de ácido difenilamina sulfônico; tratar 0,329 g de difenilamina sulfonato de bário dissolvido em 100 mL de água, com 1 mL de água, com 1 mL de ácido sulfúrico concentrado; deixar decantar e transferir o sobrenadante para frasco conta-gota.
- Sulfato ferroso 1 N; dissolver 278 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em água, juntar 15 mL de ácido sulfúrico concentrado e diluir a 1L.
- Padronizar contra K_2CrO_7 1 N: este reagente é instável, devendo ser recém- padronizado.

Determinação

Tomar 0,2 g da amostra em erlenmyer d 500mL, juntar 20 mL de K_2CrO_7 e a seguir 40 mL de ácido sulfúrico concentrado. agitar por 1 minuto e deixar 30 minutos em repouso; adicionar 200mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico e 1 mL de difenilamina ou ácido difenilamina sulfônico ou sulfonato de bário a 15 em solução aquosa; titular o excesso de oxidante com solução de sulfeto ferroso 1 n até o ponto de viragem que é do púrpura ou azul para o verde.

Cálculo

$$C\% = (V_1 - V_2) \times 0,003 \times 1/P$$

Sendo:

V_1 = volume em mL de dicromato de potássio 1 N

V_2 = volume em mL de sulfato ferroso 1 N

P = peso da amostra tomada.

ANEXO 6

Condições operacionais do cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica para determinação da composição da mistura gasosa produzida.

Condições operacionais

- ❑ Coluna; Porapak-Q de aço inox, 6x1/8 pol, 80/100 mesh.
- ❑ Gás de arraste; Hélio (99,95 5 de pureza) com vazão de 40 mL/min
- ❑ Temperatura: injetor; 100 °C, coluna; 50 °C,
- ❑ Corrente do detector: 175 mA
- ❑ Volume de amostra injetada: 1 mL

O gás padrão (White & martins) utilizado foi uma mistura gasosa com a seguinte composição: 55 5 de metano, 35 % de CO₂, 8% de nitrogênio e 2 % de oxigênio.

ANEXO 7

Metodologia para determinação do fósforo, utilizando o método colorimétrico segundo o instituto Adolfo Lutz (1984).

Material

- Balão volumétrico de 100, 250 500 e 1000 mL
- Pipetas de 25 mL
- Proveta
- Espectrofotômetro ou fotocolorímetro

Reagentes

- Solução de vanadato-molibidato de amônio
- 20 g de molibidato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$
- 1 g de vanadato de amônio NH_4VO_3
- 140 mL de ácido nítrico concentrado

Preparo

-Dissolva o molibidato de amônio e o vanadato de amônio, separadamente, em cerca de 300mL de água quente (deixar o erlenmeyer no aquecimento durante a dissolução e filtre se necessário).

-Misture as duas soluções, adicione o ácido nítrico concentrado e dilua para 1 litro (fica bem amarelo).

Obs: este reativo é estável por 3 meses.

- Solução de estoque de fosfato
- 0,9587 g de fosfato ácido de potássio (KH_2PO_4) , seco a $105\text{ }^\circ\text{C}$;
- Água até completar 500 mL;
- Solução padrão de fosfato
- 50 mL d solução estoque de fosfato;

-Água até completar 250 mL (1 mL desta solução=0,2 mg de P_2O_5).

Procedimento de preparo

-Preparação da curva padrão – Em uma série de balões volumétricos de 100 mL, meça volumes de solução padrão contendo valores de 5 a 6,2 mg de P_2O_5 . Quando for usado um espectrofotômetro, utilize volumes de solução padrão de fosfato contendo de 0,2 a 2,0 mg de P_2O_5 . Adicione 25 mL do reagente vanado-molibdato de amônio a cada balão. Complete o volume com água. A temperatura da água mais o reagente deve ser 20 °C. Homogeneize e espere 10 minutos. Faça a leitura a 420 nm, usando um branco 25mL de vanádio-molibdato de amônio, completando com água até 100 mL.

-Determinação de fosfato em uma amostra – Dissolva as cinzas obtidas de 5 g de amostra em ácido clorídrico (1+1), transfira para um balão volumétrico de 100 mL. Adicione 25 mL do reagente vanado-molibdato de amônio e complete o volume com água. Faça um branco com 25 mL de vanado –molibdato de amônio e complete o volume com água até 100 mL. Homogeneize e espere 10 minutos para fazer a leitura a 420 nm. Determine a quantidade de fosfato correspondente, usando a curva-padrão previamente estabelecida, ou o valor de absorbância.

ANEXO 8

Metodologia para determinação da concentração de cianeto livre, através do método da potenciometria direta, utilizando eletrodo seletivo a cianeto, segundo metodologia descrita por MARINS (1991).

Eletrodos utilizados:

- Eletrodo de cianeto modelo 94-06 da Orion;
- Eletrodo de referência: Calomelano ref.: 13-620-61
- Potenciômetro: Digimed DMHP-3 – precisão relativa: +/- 0,001 pH; 0,1 mV

Técnica da curva de calibração

-Prepara-se uma solução padrão de NaCN (usualmente 10^{-2} M=260 ppm; com a padronização por titulação: 250 ppm= $0,9615 \times 10^{-2}$ M). Cada 100 mL de solução padrão deve conter 1 mL de ISA (NaOH), 10 M).

-Adicione 100 mL de água destilada contendo 1 mL de ISA a um béquer de 150 mL. Mergulha-se eletrodos (seletivos a cianeto e de referência) nessa solução.

-Agita-se mecanicamente de modo moderado e vigoroso, sem permitir a formação de um grande vórtice ou de bolhas de ar.

-Adiciona-se incrementos da solução padrão $0,9615 \times 10^{-2}$ M conforme especificado na tabela, com uma micro-pipeta. Anota-se a milivoltagem, após estabilização do potencial, correspondente a cada nova adição.

-Constrói-se um gráfico, em papel mono-log, da concentração alcançada após adição de cada um dos incrementos (eixo log) versus o potencial (eixo linear) correspondente. Essa curva de calibração pode ser utilizada por um máximo de duas horas. Decorrido esse período, constrói-se uma nova curva de calibração.

-Lava-se os eletrodos por 20 minutos com H₂O deionizada, com agitação magnética, e seca-se com lenço de papel.

-insere-se os eletrodos na amostra. Cada 100 mL de amostra deverá conter 1 mL de ISA.

-Agita-se mecanicamente. Aguarda-se pela estabilização do potencial, faz-se a leitura em milivolts.

-determina-se a concentração da amostra, através da correspondência obtida na curva de calibração, a partir do potencial medido.

ANEXO 9

Metodologia para determinação de amônia, descrita por ROCHA (1997) .

Reagentes:

- NaOH 0,5 N:
- Citrato de sódio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)
- Solução de fenol (C_6H_5OH)
- Nitroprussiato de sódio ($Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$)
- NaOH 4 N
- Solução de hipoclorito de sódio (estoque)
- Solução padrão estoque de cloreto de amônio

Preparo de Soluções

-NaOH 0,5 N

Pesar 20 g NaOH e dissolver em um litro de água deionizada.

-Citrato de sódio

Dissolver 240 g de citrato de trissódico dihidratado ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) em cerca de 500 mL de água deionizada;

Adicionar 20 ml de NaOH 0,5 N;

Ferver até obter menos que 500 mL;

Esfriar e completar 500 mL com água deionizada;

Estocar em frasco com tampa de plástico;

Estável.

-Solução de fenol

Dissolver 38 g de fenol e 0,4 g de nitroprussiato de disódio bihidratado ($Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$) em 1000 ml de água deionizada;

Estocar em frasco escuro, bem fechado;

Manter no refrigerador; estável.

-NaOH 4 N

Dissolver 160 g de NaOH em 100 mL de água deionizada.

-Solução de hipoclorito

5 mL de solução de hipoclorito 5% (solução comercial) + 95 mL de solução de NaOH 0,5 N.

Procedimento

-Transferir 35 mL da amostra para o tubo de Nessler;

-Adicionar 1mL de solução de citrato de sódio e agitar;

-Adicionar 1 mL de solução de fenol;

-Adicionar 1 mL de solução de hipoclorito de sódio, agitar e tampar com papel alumínio;

-Deixar em repouso no mínimo por 3 horas em lugar escuro;

-Realizar a leitura das soluções no comprimento de onda (?) de 630 nm.

Curva de calibração

-Solução padrão estoque de cloreto de amônio

Secar o sal (NH_4Cl) a 100 °C.

ANEXO 10

Metodologia para determinação de ácidos voláteis, segundo adaptação da metodologia descrita por SOUZA & VIEIRA (1981).

A amostra retirada do digestor é inicialmente preparada para injeção no espectrômetro de massa Shimadzu, modelo GCMS-QP2000.

Condições operacionais

- ❑ Coluna; 15 M. Bonded FFAP, 032 mm I.D. x 0.25 µm film.
- ❑ Gás de arraste; Hélio 25 cm/sec.
- ❑ Temperatura: injetor; 110° (10°) - 250 °C.
- ❑ Detector: 250° FID.
- ❑ Injetor: 250°.
- ❑ Tempo de corrida: 21 minutos.

Preparação da amostra

A amostra retirada do reator é acidificada com H₂SO₄ concentrado até pH 2, centrifugada e filtrada.