

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**VIABILIDADE DO PROCESSO DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DO  
RESÍDUO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DA MANDIOCA EM SISTEMA DE  
DUAS FASES**

**BRASÍLIA MARIA LOFIEGO SAMPAIO**

**Eng<sup>o</sup> Químico, UFBA, 1993**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia Regina Granhen Tavares**

**Prof<sup>a</sup>. Adjunto 4, FUEM**

**Dissertação de Mestrado submetida à  
Fundação 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**

**1996**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

*Esta é a versão definitiva da Dissertação de Mestrado submetida por Brasília Maria Lofiego Sampaio, à comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química na data de 06 de Setembro de 1996.*

**COMISSÃO JULGADORA**



---

*Prof.<sup>a</sup>. Célia Regina Granhen Tavares, D.Sc.*  
*Orientadora*



---

*Prof. Marcelino Luiz Gimenes, Ph.D.*  
*Membro*



---

*Prof. Ary Fernandes Junior, D.Sc.*  
*Membro*

*A Deus, por sempre ter estado presente na minha vida e por ter me proporcionado todas as condições necessárias para realização deste trabalho.*

*Ao meu Pai, Aninha, Ângela, Nênen e Marília pelo carinho, apoio, estímulo e compreensão incondicional.*

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

*De forma muito especial e carinhosa à Prof<sup>ª</sup> Célia R.G. Tavares, por toda sua dedicada orientação, capacidade de raciocínio, disponibilidade incondicional em qualquer atividade, suporte no decorrer dos trabalhos, paciência, amizade e pelo exemplo de professora e pesquisadora que me valeram e valerão muito.*

*Ao Fábio Garcia e Fábio Lupreato, pela dedicação aos trabalhos, amizade e pelas discussões que de uma forma ou de outra, foram de extrema valia e dignificaram a conclusão desta pesquisa.*

*Às minhas amigas, Ana Claudia, Luiza, Jussara e Márcia por todo carinho, apoio e amizade dedicada.*

*Ao pessoal de Salvador, em especial à minha Tia Lijoca, Vera Marina e Ana Regina que incentivaram e apoiaram muito na minha vinda à Maringá.*

*A todo o pessoal do PEQ/DEQ/UEM que contribuíram para a realização deste trabalho, e em especial ao “Fernandinho”, Fernando Queiroz, pela sua amizade e toda a dedicação prestada na montagem do equipamento e ao Orisvaldo, sempre muito atencioso e pronto para qualquer ajuda.*

*Ao Eng<sup>o</sup> Pedro Rebola, por toda a colaboração e atenção prestada.*

*A todos os professores do PEQ/UEM que sempre se dispuseram às discussões quando necessárias.*

*Aos professores Ary Fernandes Junior e Marcelino Luiz Gimenes por terem aceito fazer parte da banca julgadora.*

*À INDEMIL na pessoa do Eizo, por ter cedido o efluente para a realização dos trabalhos.*

*À Celinha, Climene, Cristina, Du, Liliana, Sandra, Sérgio, Ronaldinho e Zêza por todo o carinho, amizade e atenção que tornaram minha chegada e meu convívio em Maringá mais tranquilos.*

*Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro concedido para a realização do curso de 1994 a 1996.*

*Ao DQI, na pessoa da Professora Florângela pelo apoio na realização de certas análises químicas.*

*Enfim, a todos aqueles que se dispuseram a ajudar de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.*

*Resumo da dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá - UEM, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).*

**VIABILIDADE DO PROCESSO DE TRATAMENTO ANAERÓBIO DO  
RESÍDUO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DA MANDIOCA EM SISTEMA DE  
DUAS FASES**

**BRASÍLIA MARIA LOFIEGO SAMPAIO**

Setembro, 1996

*Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia Regina Granhen Tavares*

*Programa: Engenharia Química*

*O objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade do desempenho do processo anaeróbio em sistema de duas fases e regime contínuo, para o tratamento do resíduo da industrialização da mandioca, manipueira, sob temperatura ambiente.*

*Para alimentação do sistema foi utilizado a manipueira, oriunda do processo de fabricação de farinha de mesa da INDEMIL, indústria situada em Formosa, distrito de Paranavaí, cidade localizada na região noroeste do Paraná.*

*O sistema era constituído basicamente de dois reatores ligados em série, no primeiro ocorreu a etapa acidogênica e no segundo a metanogênica. A partida do reator acidogênico se deu após inoculação com lodo anaeróbio, proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da cidade*

*de Maringá. O reator acidogênico com características do tipo mistura completa era constituído de uma coluna de acrílico, com capacidade de 5 litros, mantido a temperatura ambiente, pH na faixa de 5,0 a 5,5, operando com tempo de retenção hidráulica de 1 dia. O afluente era alimentado ao reator com concentração 3.000, 4.500 e 6.000 mg / L de DQO. O sistema era homogeneizado por um agitador magnético.*

*No reator metanogênico a inoculação se deu com o mesmo lodo do reator acidogênico. O reator do tipo híbrido, preenchido 50% com pedaços de bambu seco e rígido de dimensões 2 X 2 cm, operou com um tempo de retenção hidráulica de 4 dias. O reator era alimentado continuamente com o efluente do reator acidogênico. Operou sob temperatura ambiente e com pH na faixa de 7,0 a 7,5.*

*Ao longo do experimento foram acompanhados e controlados, às entradas e saídas dos dois reatores, os seguintes parâmetros: pH, DQO, alcalinidade, acidez volátil, cianeto livre, volume e composição da mistura de gases produzida.*

*O reator acidogênico operou por um período de 255 dias, o metanogênico por 110 dias e o sistema completo de tratamento anaeróbio por um período de 110 dias.*

*A evolução do desenvolvimento do processo no reator acidogênico permitiu, nesta etapa, um percentual médio de redução de DQO de 31,7%, com uma aumento médio da acidez volátil de 42,4%. A concentração de cianeto livre sofreu uma redução da ordem de 90,3%. A alcalinidade foi bastante desenvolvida durante esta fase, viabilizando o tamponamento próximo ao requerido na metanogênese.*

*O reator metanogênico operou com bom nível de estabilidade, evidenciado pela regularidade dos percentuais de redução dos parâmetros e*

*percentagem de metano na mistura de gases. As eficiências médias de remoção de DQO, acidez volátil e cianeto livre foram de 89%, 92,6% e 61,2%, respectivamente. O volume de gás produzido pelo reator foi de 0,50 L por grama de DQO removida, com um percentual médio de metano da ordem de 64%.*

*Os resultados obtidos para todo o processo como um todo, sob temperatura ambiente, assemelham-se aos obtidos em sistema com temperatura controlada. Os percentuais médios de redução de DQO, acidez volátil e cianeto livre foram de 94%, 87% e 96,7%, respectivamente. Com esses resultados, permite-se considerar viável este tipo de processo, com grande potencial de aplicação para o tratamento de efluentes orgânicos.*

*Abstract of Thesis presented to UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
- UEM as part of the necessary requirements for the acquisition of the  
Master of Science degree (M.Sc.).*

*VIABILITY OF THE ANAEROBIC TREATMENT PROCESS OF THE  
MANIOC INDUSTRIALISATION WASTE IN TWO-PHASE SYSTEM*

*Brasília Maria Lofiego Sampaio*

*September, 1996*

*Thesis Supervisor: Célia Regina Granhen Tavares*

*Department: Chemical Engineering*

*The propose of this work was to analyse the feasibility of the anaerobic process performance to treat the manioc industry wastewater, “manipueira”, under ambient temperature. This anaerobic process consisted of the separation of the acidogenic stage from the methanogenic stage, operating in series continuously.*

*The wastewater used (“manipueira) was obtained from the manioc flour industrial process of the INDEMIL, industry which is located in Formosa, district of Paranavaí, Northwest of Paraná.*

*The system was essentially constituted by two reactors connected in series. In the first reactor the acid stage took place and in the second the methane phase occurred. The acid reactor start occurred after its inoculation with anaerobic sludge from Maringá’s Sewer Treatment Station.*

*The acid reactor with perfect mixture characteristics was made from acrylic material and had a volume of 5 litres. This reactor was operated under ambient temperature and pH between 5.0 and 5.5. Its hydraulic retention time was 1 day. Three affluent streams, "manipueira" having COD concentration of 3,000, 4,000 and 6,000 mg/L, were tested in this reactor. The reactor homogenised by a magnetic agitation.*

*In the methane reactor the inoculation occurred with the same sludge used in the acid reactor. This methanogenic reactor had a hybrid characteristic between a CSTR and fixed bed reactor. The total reactor volume was 20 litres and its fixed bed portion consisted of 50 % of this volume, which was filled with rigid dried bamboo packing (2 cm x 2 cm size) This hybrid reactor was continuously fed with the acid reactor effluent and was operated under ambient temperature and pH varying from 7.0 to 7.5.*

*During the experiment, at the inlets and outlets of both reactors, the following parameters were accompanied and controlled: pH, COD, alkalinity, volatile acid, free cyanide, volume and composition of produced gases.*

*The acid reactor operated during a period of 255 days, the methane reactor for 110 days and the complete system of anaerobic treatment for 110-day period.*

*The acid reactor allowed an average percentage of COD reduction of 31.7%. with a medium increase of the volatile acidity of 42,4%. The free cyanide concentration suffered a reduction at about 90.3%. The alkalinity in the acid reactor was enough to enable the tamponment near to that required in the methanogenesis.*

*A good level of stability was observed in the methane reactor. This was evidenced by the regularity of the reduction percentage of COD, free cyanide, volatile acid and methane percentage produced in the gases*

*mixture. In this reactor the COD, volatile acid and free cyanide average of removal were 89%, 92,6% and 61,2%, respectively. The gas volume produced by the reactor was 0.5L per gram of removal COD, with a methane average percentage at about 64%.*

*The results obtained for the process as a whole, under ambient temperature, are similar to those obtained in systems with controlled temperature. The COD, volatile acid and free cyanide average percentages of reduction were 94%, 87% and 96.7%, respectively. This results allow to consider as feasible the process of anaerobic treatment in two stages , which may have a great potential of application in the treatment of other organic effluents.*

## **ÍNDICE**

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
2.1 <i>Mandioca</i>	8
2.2 <i>Processamento da Mandioca e seus Resíduos</i>	9
2.3 <i>Tratamento Aeróbio e Anaeróbio de Resíduos</i>	16
2.3.1 <i>Processo Aeróbio</i>	20
2.3.2 <i>Processo Anaeróbio</i>	23
2.3.2.a <i>Histórico e Generalidade</i>	23
2.3.2.b <i>Descrição do Processo</i>	25
2.3.2.c <i>Microbiologia e Bioquímica da Digestão Anaeróbia</i>	26
(1) <i>Bactérias Fermentativas</i>	29
(2) <i>Bactérias Acetogênica Produtora de Hidrogênio</i>	30
(3) <i>Bactérias Homoacetogênica</i>	31
(4) <i>Bactérias Metanogênicas</i>	32
2.3.2.d <i>Fatores que Interferem na Digestão Anaeróbia</i>	35
(1) <i>Temperatura</i>	35
(2) <i>pH</i>	36

(3)	<i>Alcalinidade</i>	37
(4)	<i>Acidez Volátil</i>	38
(5)	<i>Nutrientes</i>	39
(6)	<i>Partida e Inoculação do Processo</i>	41
(7)	<i>Compostos Tóxicos</i>	43
2.3.2.e	<i>Reatores Empregados no Tratamento Anaeróbio de Resíduos</i>	44
(1)	<i>Reator Anaeróbio de Contato</i>	45
(2)	<i>Filtros Anaeróbios</i>	46
(3)	<i>Reator de Leito Fluidizado</i>	47
(4)	<i>Reator de Fluxo Ascendente e Leito de Lodo - UASB</i>	48
(5)	<i>Reator Híbrido</i>	49
2.4	<i>Posicionamento da Pesquisa sobre Tratamento Biológico de Resíduo da Industrialização da Mandioca</i>	50
2.5	<i>Processo Anaeróbio com Separação Física das Fases</i>	57
<b>CAPÍTULO 3</b>		
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>		
3.1	<i>Substrato</i>	71
3.2	<i>Inóculo</i>	72
3.3	<i>Aclimação do Lodo</i>	73
3.3.1	<i>Aclimação do Lodo à Manipueira de Alimentação</i>	73
3.3.2	<i>Aclimação do Lodo à Manipueira Fermentada</i>	74

3.4	<i>Instalação Experimental</i>	74
3.4.1	<i>Reator Acidogênico</i>	75
3.4.2	<i>Decantador</i>	77
3.4.3	<i>Reator Metanogênico</i>	78
3.4.3.a	<i>Material de Enchimento</i>	78
3.5	<i>Acompanhamento, Controle, e Operação do Regime Contínuo</i>	79
3.6	<i>Métodos analíticos utilizados no acompanhamento do processo e na caracterização dos inoculos, manipueira de tratadinho e mistura gasosa</i>	81
3.7	<i>Métodos de Cálculo de Eficiência</i>	83

## **CAPÍTULO 4**

	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>86</b>
4.1	<i>Caracterização do substrato</i>	86
4.2	<i>Caracterização do Inóculo</i>	91
4.3	<i>Avaliação da Performance do Reator Acidogênico</i>	95
	<i>Acidez Volátil</i>	95
	<i>Alcalinidade</i>	99
	<i>Relação AV/AL</i>	101
	<i>Demanda Química de Oxigênio - DQO</i>	102
	<i>Cianeto Livre</i>	105
4.4	<i>Avaliação da Performance do Reator Metanogênico</i>	109
	<i>Acidez Volátil</i>	110
	<i>Alcalinidade</i>	112

<i>Relação AV/AL</i>	113
<i>Demanda Química de Oxigênio - DQO</i>	115
<i>Cianeto Livre</i>	118
<i>Gás Produzido</i>	120
<b>4.5 Avaliação da Performance do Tratamento Anaeróbio em Sistema de Duas Fases</b>	<b>124</b>
<i>Acidez Volátil</i>	124
<i>Alcalinidade</i>	127
<i>Demanda Química de Oxigênio - DQO</i>	127
<i>Cianeto Livre</i>	129
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>133</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>137</b>
<b>ANEXOS</b>	
<b>ANEXO 1</b>	<b>145</b>
<i>Metodologia para determinação de umidade, sólidos totais e sólidos voláteis.</i>	
<b>ANEXO 2</b>	<b>146</b>
<i>Metodologia para determinação de alcalinidade e acidez volátil.</i>	
<b>ANEXO 3</b>	<b>148</b>
<i>Metodologia para determinação da demanda química de oxigênio - DQO.</i>	
<b>ANEXO 4</b>	<b>150</b>

*Metodologia para determinação de nitrogênio.*

**ANEXO 5** **153**

*Metodologia adaptada para determinação da percentagem de carbono.*

**ANEXO 6** **155**

*Condições operacionais para determinação da composição da mistura gasosa produzida.*

**ANEXO 7** **156**

*Metodologia para determinação do fósforo.*

**ANEXO 8** **158**

*Metodologia para determinação da concentração de cianeto livre.*

**ANEXO 9** **160**

*Metodologia para determinação de sulfetos.*

**ANEXO 10** **163**

*Técnica utilizada na determinação das concentrações de Na, Fe, Zn e Cr.*

**ANEXOS 11** **164**

*Resultados das análises da acidez volátil, alcalinidade, DQO, cianeto livre para o reator acidogênico e metanogênico e composição do gás produzido na metanogênese.*

**ÍNDICE DE TABELAS**

<i>Tabela 2.2.1</i>	<i>Características da manipueira - Processo de fabricação de farinha</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 3.3.1</i>	<i>Acompanhamento analítico do processo</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 4.1.1</i>	<i>Características físico -químicas da manipueira utilizada no experimento</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 4.2.1</i>	<i>Características físico-química do lodo de inoculação</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 4.3.1</i>	<i>Balanço da massa de DQO em função do volume de gás produzido</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 11.1</i>	<i>Resultados das análises de concentração de acidez volátil no reator acidogênico</i>	<i>164</i>
<i>Tabela 11.2</i>	<i>Resultados das análises da alcalinidade do reator acidogênico</i>	<i>166</i>
<i>Tabela 11.3</i>	<i>Resultados das análises de DQO no reator acidogênico</i>	<i>168</i>
<i>Tabela 11.4</i>	<i>Resultado das análises da concentração de cianeto livre no reator acidogênico</i>	<i>170</i>
<i>Tabela 11.5</i>	<i>Resultados das análises da acidez volátil e alcalinidade do reator metanogênico</i>	<i>172</i>
<i>Tabela 11.6</i>	<i>Resultados das análises de DQO no reator metanogênico</i>	<i>173</i>
<i>Tabela 11.7</i>	<i>Resultados das análises da concentração de cianeto livre no reator metanogênico</i>	<i>174</i>
<i>Tabela 11.8</i>	<i>Resultados das análises de composição da mistura gasosa produzida no reator metanogênico</i>	<i>175</i>

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<i>Figura 2.3.2.1.</i>	<i>Tratamento, produção de energia, alimentos e materiais, através da digestão anaeróbia</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3.4.1</i>	<i>Instalação experimental do processo de tratamento anaeróbio em sistema de duas fases</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.3.1</i>	<i>Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do reator acidogênico</i>	<i>96</i>
<i>Figura 4.3.2.</i>	<i>Evolução do percentual de aumento da concentração de ácidos voláteis no reator acidogênico</i>	<i>98</i>
<i>Figura 4.3.3</i>	<i>Evolução da alcalinidade no reator acidogênico</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.3.4</i>	<i>Evolução da relação AV/AL no reator acidogênico</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.3.5</i>	<i>Evolução do percentual de aumento da AV em função da relação AV/AL</i>	<i>102</i>
<i>Figura 4.3.6</i>	<i>Evolução da DQO de saída do reator acidogênico</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.3.7</i>	<i>Evolução do percentual de redução de DQO no reator acidogênico</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.3.8</i>	<i>Evolução da concentração de cianeto livre no reator acidogênico</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4.3.9</i>	<i>Evolução do percentual de redução da concentração de cianeto livre no reator acidogênico</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4.3.10</i>	<i>Avaliação do percentual de redução de cianeto livre em função da alcalinidade</i>	<i>107</i>

<i>Figura 4.4.1</i>	<i>Evolução da acidez volátil no afluente e efluente do reator metanogênico</i>	111
<i>Figura 4.4.2</i>	<i>Evolução do percentual de redução da acidez volátil no reator metanogênico</i>	111
<i>Figura 4.4.3</i>	<i>Evolução da alcalinidade do afluente e efluente do reator metanogênico</i>	112
<i>Figura 4.4.4</i>	<i>Evolução da relação AV/AL no reator metanogênico</i>	114
<i>Figura 4.4.5</i>	<i>Avaliação da redução de DQO em função da relação AV/AL no reator metanogênico</i>	114
<i>Figura 4.4.6</i>	<i>Evolução da DQO no afluente e efluente do reator</i>	115
<i>Figura 4.4.7</i>	<i>Evolução da eficiência de remoção de DQO no reator metanogênico</i>	116
<i>Figura 4.4.8</i>	<i>Avaliação do percentual de redução de DQO em função carga orgânica volumétrica do reator metanogênico</i>	117
<i>Figura 4.4.9</i>	<i>Evolução da concentração de cianeto livre à entrada e saída do reator metanogênico</i>	118
<i>Figura 4.4.10</i>	<i>Evolução do percentual de redução da concentração de cianeto livre no reator metanogênico</i>	119
<i>Figura 4.4.11</i>	<i>Evolução do percentual de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em função da redução de acidez volátil no reator metanogênico</i>	120
<i>Figura 4.5.1</i>	<i>Evolução da acidez volátil do afluente e efluente no processo anaeróbico em sistema de duas fases</i>	125
<i>Figura 4.5.2</i>	<i>Evolução do percentual de redução da AV no processo anaeróbico em sistema de duas fases</i>	126

<i>Figura 4.5.3</i>	<i>Evolução da alcalinidade do afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases</i>	<i>127</i>
<i>Figura 4.5.4</i>	<i>Evolução do percentual de redução de DQO no processo anaeróbio em sistema de duas fases</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.5.5</i>	<i>Evolução da concentração de cianeto livre à entrada e saída do processo anaeróbio em sistema de duas fases</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.5.6</i>	<i>Evolução do percentual de redução de cianeto livre no processo anaeróbio em sistema de duas fases</i>	<i>131</i>

## NOMENCLATURA

<i>AL</i> - Alcalinidade	[ mg de $\text{CaCO}_3$ / L]
<i>AV</i> - Acidez Volátil	[ mg de $\text{CH}_3\text{COOH}$ / L]
<i>BRN</i> - Bactérias redutoras de nitrogênio	
<i>BRS</i> - Bactérias redutoras de sulfatos	
<i>C.O.V.</i> - Carga orgânica volumétrica	[ Kg de DQO / $\text{m}^3$ . dia]
<i>CN<sup>-</sup></i> - Concentração de cianeto livre	[ mg / L]
<i>CN<sub>e</sub></i> - Concentração de cianeto livre à entrada do reator	[ mg / L]
<i>CN<sub>s</sub></i> - Concentração de cianeto livre à saída do reator	[ mg / L]
<i>CSTR</i> - Continuous Stirred Tank Reactor	
<i>DBO</i> - Demanda bioquímica de oxigênio	[mg de $\text{O}_2$ / L]
<i>DBO<sub>5</sub></i> - Demanda bioquímica de oxigênio de 5 dias sob 20° C	
	[mg de $\text{O}_2$ / L]
<i>DQO</i> - Demanda química de oxigênio	[ mg de $\text{O}_2$ / L]
<i>DQO<sub>e</sub></i> - Demanda química de oxigênio à entrada do reator	[ mg de $\text{O}_2$ / L]
<i>DQO<sub>r</sub></i> - Demanda química de oxigênio removida	[ mg de $\text{O}_2$ / L]
<i>DQO<sub>s</sub></i> - Demanda química de oxigênio à saída do reator	[ mg de $\text{O}_2$ / L]
<i>DTO</i> - Demanda total de oxigênio	[ mg de $\text{O}_2$ / L]
<i>MS</i> - Matéria seca	
<i>MU</i> - Matéria úmida	
<i>ST</i> - Concentração sólidos totais	[% , mg / L]
<i>SV</i> - Concentração sólidos voláteis	[% , mg / L]
<i>TRC</i> - Tempo de retenção celular	[ dia , hora]
<i>TRH</i> - Tempo de retenção hidráulica	[dia , hora]

*U* - Umidade

[%]

### **LETRAS GREGAS**

*ΔG<sub>0</sub>* - Energia livre de reação

[ KJ]

*mM* - concentração em micro-moles por litro de solução

## **1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

*A exploração do cultivo de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) no Brasil é mais antiga que a própria história do País. Conta a história que os indígenas que habitavam o país antes da colonização, ofereceram a seus colonizadores produtos de alimentação e bebidas, feitos a partir de mandioca, provando que a cultura desta raiz era uma atividade agrícola e meio de subsistência dos primeiros habitantes do Brasil (Conceição, 1986) .*

*A mandioca é cultivada no Brasil sob condições climáticas as mais diversas, desde a zona tropical úmida da Amazônia brasileira, até o extremo sul do país, com clima subtropical e invernos frios, passando pela região semi-árida do Nordeste.*

*A região Sul do Brasil responde por 18% da produção de mandioca do país e o estado do Paraná é o maior produtor. Na região Noroeste do estado encontra-se cerca de 150 indústrias de portes diversos, processadoras de mandioca, dando origem, principalmente a farinha de mesa e fécula.*

*Basicamente cultiva-se dois tipos de mandioca: a “mansa”, de utilização direta ao consumo culinário ou de “mesa”, e a “brava” que não pode ser utilizada “in natura”, apenas quando industrializada, para fabricação de farinha de mesa ou fécula, por exemplo. A diferença básica entre as mandiocas “mansa” e “brava” é quanto ao teor de glicosídeo cianogênico presente na raiz, a mandioca “brava” apresenta uma concentração maior deste glicosídeo. O beneficiamento industrial da*

*mandioca gera quantidades significativas de resíduo que causam sérios problemas ambientais. Indústrias de médio e grande porte chegam a processar 300 toneladas de mandioca por dia, gerando grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos (Cereda, 1994).*

*No resíduo sólido encontra-se basicamente casca de mandioca, fibras, massa, bagaço e outras matérias sólidas. A utilização na agricultura, na alimentação animal e outras, podem ser formas de aproveitamento destes resíduos sólidos (Cereda, 1994).*

*O resíduo líquido gerado é comumente chamado de “manipueira”, com um volume médio de 450 L por tonelada de mandioca processada. Além do problema do grande volume, este apresenta um alto teor poluente devido a elevada concentração de matéria orgânica e ácido cianídrico, este proveniente da hidrólise do glicosídeo cianogênico presente na mandioca.*

*Afora o grande volume de resíduos gerados que por vezes são descartados nos rios e solos sem um mínimo tratamento, as indústrias processadoras de mandioca acumulam o problema de desperdício de material que é descartado juntamente com os resíduos sólidos e líquidos.*

*Antes de se pesquisar melhores e mais eficientes formas de tratamento de resíduos, uma forma politicamente correta de preservação ambiental é avaliar e por em prática conceitos como “desenvolvimento sustentável” e “tecnologia limpa”.*

*Desenvolvimento sustentável significa atender as reais necessidades que devem ser satisfeitas para assegurar as condições essenciais de vida a todos, sem comprometer os recursos limitados atualmente disponíveis e que se possa renovar na medida em que eles sejam necessários às futuras gerações.*

*Na realidade a poluição industrial é uma forma de desperdício e um indício da ineficiência dos processos até agora utilizados. Resíduos industriais representam, na maioria dos casos, perdas de matérias-primas e insumos.*

*O conceito de tecnologia limpa significa aplicar, de forma contínua, uma estratégia ambiental aos processos e produtos de uma indústria, a fim de reduzir riscos ao meio ambiente e ao ser humano. Modificações das instalações industriais e uso dos produtos e disposição dos mesmos, quase sempre são soluções que evitam ou minimizam geração a poluentes.*

*Menor consumo de matéria-prima; racionalização do uso de energia; minimização de perdas durante a produção e menor rejeição dos produtos acabados por problemas de qualidade; menor emissão de poluentes, associado com o tratamento de resíduos e efluentes remanescente que impliquem no menor impacto ambiental possível, estão entre as medidas de aplicação de tecnologia limpa.*

*O lançamento de resíduos diretamente em corpos d'água, sem tratamento prévio, é hoje uma prática ainda encontrada, porém bastante condenável.*

*Os processos biológicos para tratamento de efluentes são uma grande alternativa no sentido de tratar os resíduos gerados pelas indústrias, de forma mais econômica e evitar agressões ao meio ambiente.*

*Os tratamentos aeróbios utilizam microrganismos na presença de oxigênio, para acelerar o processo natural de degradação biológica de efluentes que possuam elevada carga orgânica, dando origem, basicamente, a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.*

Os tratamentos anaeróbios também se utilizam dos microrganismos para degradar a matéria orgânica, porém na ausência de oxigênio. Primeiramente, ocorre a conversão da matéria orgânica a ácidos voláteis, pelas bactérias acidogênicas, depois os ácidos formados são consumidos pelas metanobactérias dando origem uma mistura gasosa de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , comumente denominada de biogás.

Trabalhos sobre a viabilidade de tratamento biológico da manipueira tiveram início na década de 60, através do processo de aeração do efluente.

Com a crise do petróleo ocorrida em 1973, passou-se a discutir o potencial da digestão anaeróbia, pois além do tratamento, permite simultaneamente a geração de energia na forma de biogás.

O estabelecimento de dois grupos de bactérias, as formadoras e consumidoras de ácido, possuidoras de diferentes características com relação às necessidades nutricionais, sensibilidade ao meio e velocidades de reação, em um mesmo meio, desenvolve problemas no processo anaeróbio em sistema de fase única, apresentando dificuldades de manutenção do “stead state”.

As causas de instabilidade do sistema são devidas 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, no volume de gás gerado e no percentual de metano produzido no biodigestor.

Pohland e Ghosh (1971) propuseram a separação dos grupos de bactérias acidogênicas e metanogênicas, fazendo com que cada um deles atuem em meios distintos e estes desenvolvidos de tal forma, a atender suas necessidades nutricionais, fisiológicas, metabólicas, dentre outras.

*As pesquisas têm mostrado que os processos de digestão anaeróbia, para o tratamento biológico do resíduo da industrialização da mandioca, apresentam certa instabilidade tanto na manutenção e desenvolvimento dos grupos de bactérias, como no processo de tratamento como um todo, quando se opera com estes dois grupos de bactérias no mesmo espaço físico. É imperioso portanto, pesquisar formas de resolução de tal problema.*

*Pouco ou quase nada tem sido feito no sentido de verificar a potencialidade do tratamento anaeróbio com separação de fases, para os resíduos da industrialização da mandioca, sobretudo em regime contínuo de operação, apesar de evidente esta necessidade.*

*Visando buscar a minimização dos problemas causados pela geração dos resíduos da industrialização da mandioca e buscando uma forma alternativa para a instabilidade ocorrida no tratamento de tais resíduos, quando o tratamento anaeróbio é operado em sistema de fase única. Este trabalho tem por objetivo principal, verificar a potencialidade do tratamento anaeróbio em sistema de duas fases, do resíduo líquido do processamento da mandioca, analisando a performance das fases acidogênicas e metanogênicas, segundo importantes parâmetros que intervêm na digestão anaeróbia.*

## ***2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 - 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. A produção de fécula (amido), produto nobre da mandioca, alcançou grande expansão na década de 40. Este fato determinou a implantação de várias fecularias nas regiões Sul e Sudeste (Hershey, 1991).*

*Tomando-se como média a distribuição da produção e o perfil de utilização nas regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Sul, conforme o trabalho publicado por Ibañez-Meier et al. (1987) in Hershey (1991), 54% das raízes são utilizadas para fabrico de farinha; 23% para a alimentação animal; 14% para consumo “in natura”, e 9,5% para a produção de amido.*

*A região Norte contribui com cerca de 16% da produção nacional, com o Pará com a maior percentagem de participação. Cerca de 90% da mandioca produzida nesta região é destinada à produção de farinha de mesa; os restantes 10% se destinam ao consumo sob as formas de raízes cozidas ou no preparo de pratos regionais, féculas e aguardentes (Ibañez-Meier et al., 1987 in Hershey, 1991).*

*Na região Nordeste que responde com cerca de 50% da produção nacional de mandioca, a Bahia é o maior produtor regional e do país. Cerca*

de 68% desta produção é destinada à fabricação de farinha, utilizando pequenas e rústicas unidades industriais conhecidas como “casa de farinha”; a comercialização de raízes frescas para consumo “in natura” absorve 29% da produção (Ibañez-Meier et al., 1987 in Hershey, 1991).

O Sudeste do Brasil responde com 11% da produção nacional de mandioca e Minas Gerais é o maior produtor desta região. Em termos percentuais, 53% da produção são destinados à fabricação de farinha de mesa, enquanto 36% são dirigidos para a produção de amido (Ibañez-Meier et al., 1987 in Hershey, 1991).

A região Sul contribui com 18% da produção de mandioca do Brasil. O Paraná é o maior produtor desta região, e sua produção é destinada a ração de animais e outra parte considerável desta produção é destinada à fabricação de farinha de mesa e amido (Ibañez-Meier et al., 1987 in Hershey, 1991). Este estado é considerado o que apresenta um dos maiores rendimentos por unidade de área, nas terras férteis das cidades de Cianorte, Cruzeiro do Oeste, Cândido Rondon, Paranavaí e Toledo, onde se instalaram grandes indústrias (Conceição, 1980).

A região Centro-Oeste contribui com apenas 4% da produção nacional de mandioca, sendo Goiás o maior produtor (Ibañez-Meier et al., 1987 in Hershey, 1991).

## **2.2 - Processamento da Mandioca e seus Resíduos**

O processo de fabricação de farinha de mesa ocorre em linhas gerais, segundo as seguintes etapas: (1) lavagem e descascamento das raízes, no qual injeta-se água sob pressão para retirada da areia e o contato entre as próprias raízes provoca a soltura das cascas; (2) trituração da raiz; (3) prensagem da massa úmida formada, originando um suco amarelo

*pardecento; (4) esfarelamento da massa prensada e em seguida a torragem em fornos giratórios.*

*As águas provenientes do processo de lavagem e decortição são de cor pardecinta e aparecem em maior quantidade contendo terra, casca da raiz sob forma de escamas, um pouco de amido, proteínas vegetais, ácido cianídrico e diversos produtos de decomposição da raiz. Sua quantidade é cerca de 1,5 a 2 litros por quilo de mandioca beneficiada.*

*As águas da prensa são de aspecto leitoso, contendo apreciável quantidade de amido, em parte sedimentável, em parte em suspensão coloidal, proteínas, glicose, resto de fibras, ácido cianídrico, bem como outras substâncias orgânicas. Sua quantidade é cerca de 250 mL por quilo de mandioca processada.*

*No processo de fabricação de fécula a massa de mandioca ralada é lavada exaustivamente para extração do amido. O efluente originário do processo de fabricação de fécula apresenta-se menos concentrado que o resíduo da produção de farinha, nem por isso apresenta baixa carga orgânica. Essa carga elevada deve-se à solubilização parcial da fécula residual por enzimas endógenas ou originárias de microrganismos (Cereda, 1994).*

*As águas provenientes do processo de prensa da raiz de mandioca são chamadas comumente de “manipueira”. Gravatá (1964a) in Cereda (1994) define manipueira pelo próprio significado da palavra que em tupi-guarani quer dizer “o que brota da mandioca”.*

*Autores fazem referência ao processamento de uma tonelada de mandioca origina 300 L de manipueira, e isto equivale à poluição causada por 200 a 350 pessoas. A quantidade e a concentração deste resíduo líquido depende do tipo de processamento da mandioca. Na produção de*

farinha forma-se 300 L de manipueira. Na fabricação de fécula, a massa ralada é lavada com água, passando por vários decantadores e centrifugas, retirando boa parte do amido. Origina-se então 600 L de manipueira menos concentrada.

A Tabela 2.2.1 apresenta a composição média de algumas amostras de manipueira proveniente do processo de fabricação de farinha, analisada nos laboratórios da Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP de Botucatu - (Cereda, 1994).

A manipueira é caracterizada pela sua elevada carga poluente devido principalmente à grande concentração de matéria orgânica arrastada, tanto na forma solúvel como em suspensão. Além desta elevada DQO, existe a presença do glicosídeo cianogênico característico das plantas de mandioca. O glicosídeo cianogênico da mandioca, conhecido como linamarina, é formado por ligações beta da glicose e hidroxinitrilos (cianoidrina) que é potencialmente hidrolisável por ação de enzimas endógenas, dando origem a glicose, acetona e ácido cianídrico (Telles, 1987).

A ingestão de HCN ou mesmo a inalação do ar por ele poluído, constitui sério perigo para a saúde. Esse composto inibe grande número de enzimas, particularmente a oxidase terminal, na cadeia respiratória. Segundo Cereda (1994) a ação tóxica do glicosídeo cianogênico nos animais superiores explica-se pela afinidade com o ferro, combinando-se com a hemoglobina do sangue para formar a ciano-hemoglobina. O consumo de alimentos que contém grande quantidade de glicosídeo cianogênico, não só resulta em morte ou efeitos neurológicos crônicos, mas também provoca inibição da penetração de iodo na glândula tireóide (Telles, 1987).

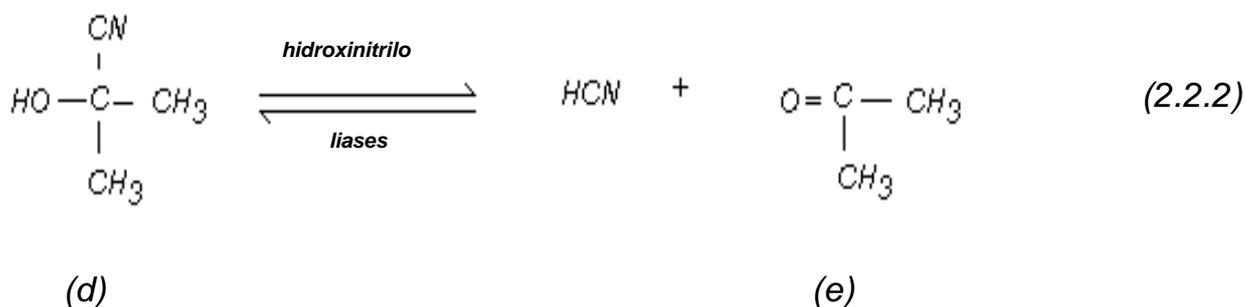
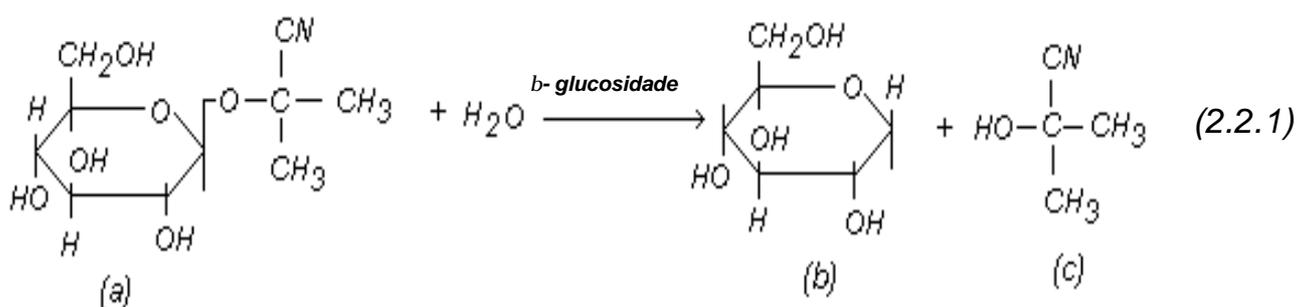
**Tabela 2.2.1-** Características da manipueira - Processo de fabricação de farinha

<b>VARIÁVEIS</b>	
Umidade (%)	93,71
Sólidos totais (%MS)	6,28
Sólidos voláteis (%MS)	5,2
Amido (%MS)	0,00
Carboidratos solúveis (%MS)	0,51
Lipídios (%)	0,50
Cinzas (%MS)	1,06
Nitrogênio bruto (%MS)	0,49
Fibras (%MS)	0,30
Lignina (%SV)	5,98
Cianeto livre (ppm)	43,75
Cianeto total (ppm)	444,00
Fósforo (ppm)	160,84
Potássio (ppm)	1.863,50
Cálcio (ppm)	227,50
Magnésio (ppm)	405,00
Ferro (ppm)	15,35
Zinco (ppm)	4,20
Manganês (ppm)	3,70
Enxofre (ppm)	19,50
Boro (ppm)	5,00
Relação C/N	7,57
Relação C/P	34,43
DQO (ppm)	6.365,50
Acidez volátil (ppm)	2.703,70
Alcalinidade (ppm)	1.628,00
Acidez titulável (%)	3,27
pH	4,10

(MS) Matéria Seca      SV = Sólidos Voláteis

Ainda segundo Telles (1987), o HCN pode ser liberado por aeração do meio ou ser arrastado em corrente de vapor. O aquecimento e o tempo de exposição ao ar, também favorecem a reação de liberação do HCN. A eliminação por refrigeração ainda é duvidosa.

As equações 2.2.1 e 2.2.2 representam o esquema de liberação do ácido cianídrico (Conn, 1973 in Teles, 1987). A estrutura da linamarina, principal componente cianogênico da mandioca, recebe o índice (a). Na equação 2.2.1 a ligação *b*-glicosídica ligando a *b*-(D)-glucose (b) e 2-hidroxiisobutirinitrila (acetona cianoidrina) é hidrolisada pela *b*-glicosidase endógena (linamarinase) para formar estes dois compostos. Na equação 2.2.2, o hidroxinitrilo se dissocia para formar acetona (e) e HCN.



A massa de mandioca triturada e prensada para extração da água de contituição, muito rica em complexos cianogênicos, torna-se não tóxica,

*pronta para consumo ou fabricação de diversos produtos como farinha de mesa.*

*A fermentação natural da massa triturada (conhecida comumente como carimã ou puba) e a hidrólise lenta como no fabrico de farinha d'água, parecem ainda ser os processos mais baratos de eliminação de complexos cionogênicos da mandioca (Telles, 1987).*

*Considerando-se os principais tipos de processamento de mandioca no Brasil, como fabricação de farinha de mesa e a extração de fécula, os resíduos gerados além de líquidos, podem ser também sólidos. Alguns dos resíduos sólidos mais encontrados são a casca marrom, entrecasca, descarte, crueira, fibra, bagaço e varredura.*

*Os principais resíduos do processo de fabricação de farinha de mesa é a casca da mandioca e a manipueira. No processo de extração da fécula, além da manipueira mais diluída, origina-se também a "massa", constituída principalmente de fibras (celulose), podendo ainda conter apreciável quantidade de amido residual (Takahashi, 1987).*

*Ainda segundo o mesmo autor, a casca da mandioca devido a sua composição, poderá ser utilizada como material orgânico a ser incorporado ao solo e também na alimentação de animais. O resíduo sólido, "massa", proveniente da extração de fécula, poderá também ser utilizada na alimentação de animais principalmente pelo seu teor de amido. Geralmente a "massa" é seca ao sol, com o objetivo maior de facilitar a volatilização do ácido cianídrico, podendo depois então ser armazenada por longo tempo.*

*As águas residuárias originárias do processamento de mandioca podem vir a ser utilizadas, passando de resíduo a substrato. A experiência relatada por agricultores mostrou que o uso da manipueira como adubo na*

agricultura pode apresentar efeito herbicida, nematicida, inseticida e residual, (Cereda, 1994).

Cereda (1994), faz referência às pesquisas realizadas no ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos de Campinas - que utilizou a manipueira como meio de cultivo submerso de fungos. O objetivo desta pesquisa foi de reduzir a carga orgânica da manipueira procedente de uma fecularia do Estado de São Paulo. Utilizando para as pesquisas manipueira esterilizada, o ITAL obteve redução de 48-58% da DQO, com produção de cerca de 200 mg/L de biomassa.

Outra possibilidade que vem sendo pesquisada para o aproveitamento da manipueira é seu uso como meio de cultura para produção de biomassa oleaginosa de Trichosporon sp, um microrganismo resistente ao cianeto, isolado da fermentação natural da própria manipueira (Cereda, 1994).

A utilização de algumas linhagens de fungos unicelulares, notadamente Trichosporon sp, em processo fermentativo com produção de biomassa, contribuiu na redução de DQO e DBO do efluente industrial, com a eliminação dos compostos cianogênicos, a produção de biomassa oleaginosa rica em lipoproteínas e com possibilidade de utilização da manipueira tratada como fonte de sais minerais na agricultura (Cereda, 1994).

No cultivo de levedura do gênero *Candida* em manipueira, sendo esta suplementada com 0,15% de  $(\text{NH}_2)\text{SO}_4$  e 0,2% de  $\text{KHPO}_4$  e pH ajustado para 3,5 a 4,0. O teor protéico da biomassa formada foi de 34,7% e a taxa de produção de 71 a 140 mg/100 mL de efluente. A redução da DQO foi de 70% em média (Cereda, 1994).

*A mesma manipueira utilizada nos mais diversos meios de cultura de biomassa, também é matéria prima para a fabricação do molho condimentado denominado tucupi ou tucupy, muito popular no estado do Pará. A manipueira provém do processo de fabricação de farinha, é recolhida na prensa e deixada fermentar por 8 a 24 horas, fervida com sal e condimentos. Depois é utilizada nos preparos culinários, como o famoso pato no tucupi ou o tacacá.*

*Gravatá (1964a in Cereda 1994), menciona a possibilidade do uso da manipueira como adubo na própria cultura da mandioca, depois de evaporar a água ao sol, com estabilização do resíduo diretamente no solo.*

*Pesquisas de utilização da manipueira descobriram a potencialidade nematicida deste resíduo na cultura de cenoura, recém-estabelecida e já ameaçada de um severo ataque de nematóides das galhas. Nos canteiros tratados com manipueira, a produção de cenouras foi 100% superior à obtida nos canteiros não tratados, onde a incidência de doença foi severa (Cereda, 1994).*

### **2.3 - Tratamento Aeróbio e Anaeróbio de Resíduos**

*O controle , minimização das fontes de poluição e o encaminhamento dos resíduos gerados pelas indústrias e sociedade são as duas soluções mais efetivas e concretas utilizadas para assegurar a qualidade do meio ambiente.*

*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. Neste último, ocorre a liberação de cheiro desagradável. O primeiro caso, ocasiona prejuízos principalmente para criadores de gado, aves e outros animais quando ocorre a ingestão da água*

dos rios por estes. No segundo caso, a infiltração da manipueira no solo, prejudica a permeabilidade e obstrui os poros.

Métodos biológicos para tratamento de efluentes datam do século passado e são aplicados, via de regra, depois de tratamentos primários. Os processos biológicos fundamentam-se no contato feito entre os microrganismos e o efluente. Como resultado deste contato, o microrganismo consome a matéria orgânica presente no efluente para produção de energia e síntese de novas células. Além da remoção do carbono orgânico que é o objetivo do tratamento biológico, alguns outros elementos dentro do efluente podem ser envolvidos na atividade microbiana. Um exemplo é a utilização do nitrogênio e fósforo, como nutrientes essenciais para o crescimento microbiano, resultando na remoção parcial destes nutrientes a partir do efluente.

Alguns contaminantes são transformados por reação de oxidação em associação com a transferência de energia microbiana. Como exemplo destas reações pode-se enumerar:

- ♦ nitrificação - reação de oxidação da amônia para produção de nitratos.
- ♦ sulfitos e tiosulfatos são oxidados para produzir sulfatos e enxofre.
- ♦ oxidação de íons metálicos divalentes tais como  $Fe^{+2}$  para formar  $Fe^{+3}$ .

Estas reações são realizadas por microrganismos autotróficos aeróbios, e a reação produz elétrons para produção de energia (Moo-Young et al., 1979).

Alguns exemplos de reações anaeróbias que podem ocorrer são:

- ♦ redução de sulfatos a sulfitos
- ♦ redução de dióxido de carbono a metano

*Nestas reações microrganismos heterotróficos anaeróbios utilizam compostos receptores de elétrons.*

*De uma maneira geral os processos biológicos de tratamento de efluentes podem ser classificados em dois tipos quanto à forma de apresentação dos microrganismos (Tavares, 1992):*

*- Processos com microrganismos suspensos: sistemas que envolvem microrganismos sob a forma de flocos microbianos, suspensos em tanques aerados, como é o caso do processo de lodos ativados.*

*- Processos com microrganismos imobilizados: sistemas nos quais os microrganismos estão fixos a um suporte móvel ou fixo e inerte.*

*A disponibilidade de tecnologia eficiente para tratamento de resíduos líquidos é um advento do início deste século. Em 1908, nos EUA desenvolveu-se a primeira planta dotada de filtro biológico. Ao se comparar os processos aeróbio e anaeróbio de tratamento, pode-se afirmar que os aeróbios tiveram um desenvolvimento mais rápido. Dentre estes, o processo de lodos ativados teve grande destaque e se desenvolveu bastante desde a sua primeira implantação que foi em 1914 na Inglaterra (Tavares, 1992).*

*Com a crise do petróleo o processo aeróbio tornou-se questionável por requerer grande consumo de energia para aeração do sistema, com isso elevando os custos de operação e de manutenção do processo. Craveiro (1994) faz referências a estudos realizados que indicam que além dos altos custos de operação dos tratamentos aeróbios, os custos de investimento para implantação deste tipo de processo são maiores quando comparados com o processo anaeróbio. Assim pode-se listar algumas vantagens e características do processo anaeróbio:*

- ♦ *saldo energético positivo*
- ♦ *reduzida produção de lodo excedente*
- ♦ *instalações compactas*
- ♦ *aplicável para muitos tipos de efluentes e numa ampla faixa de concentração de DQO*
- ♦ *processo adequado para pequena e grande escala*
- ♦ *construção relativamente simples e com necessidades limitadas de equipamentos eletrônicos*
- ♦ *elevada velocidade de processo*
- ♦ *processo adaptável para funcionamento em diferentes temperaturas, mesofílico (20°C a 37°C) e termofílico (55°C a 65°C)*
- ♦ *reatores podem permanecer sem alimentação por longos períodos (meses), sem perda significativa da atividade do lodo*
- ♦ *custos de investimento, operação e manutenção reduzidos*

*Porém, pode-se relatar também algumas características desfavoráveis do processo anaeróbio (Craveiro, 1994):*

- ♦ *remoção de DQO menor que em processos aeróbios, levando à necessidade de um pós-tratamento em função das características da água residuária e da legislação.*
- ♦ *a partida, “start-up”, do processo é freqüentemente mais demorada do que nos processos aeróbios.*
- ♦ *a supervisão de operação deve ser mais rigorosa que em processos aeróbios.*

No Brasil verificou-se que a partir de 1985 houve um crescimento exponencial do processo anaeróbio para tratamento de efluentes indústrias. O tipo de efluente tratado por esses digestores varia bastante, com predominância para efluentes de fabricação de cerveja e refrigerantes (Craveiro, 1994). No Brasil além do uso restrito da digestão anaeróbia para estabilização de lodos primários de esgotos domésticos e eventualmente de excesso de lodo ativado, durante a década de 80 observou-se um interesse na produção de biogás no meio rural.

### **2.3.1 - Processo Aeróbio**

Os reatores de biofilmes imobilizados são provavelmente a mais antiga forma de tratamento de efluentes. Os filtros biológicos de percolação (“trickling filters”) foram desenvolvidos em meados do século XIX na Inglaterra, a partir da prática de irrigação com esgotos. O esgoto irrigava o solo e as bactérias aderidas às partículas do solo degradavam os seus componentes orgânicos (Tavares, 1992). O tratamento de efluentes em reatores de filtros biológicos de percolação, com partículas maiores ( $f = 550$  mm) para o desenvolvimento microbiano, foi bastante popular na primeira metade do século XX e algumas modificações como recirculação e dupla filtração, melhoraram bastante a eficiência do processo (Tavares, 1992).

O processo de lodos ativados provavelmente surgiu na Inglaterra por volta de 1914, como resultado da constatação de que esgotos domésticos aerados, eram estabilizados por um lodo floculento gerado através desta aeração. No período entre 1950 e 1970 este processo apresentou um grande desenvolvimento principalmente no tocante ao projeto de aeradores e em estudos fundamentais sobre metodologias de projeto, baseadas na cinética do crescimento microbiano e no cálculo de reatores. A partir da

década de 70 o processo de lodos ativados difundiu-se mais largamente do que os "trickling filters" (Tavares, 1992).

Nos tratamentos aeróbios biológicos ocorre basicamente uma reação de oxirredução por microrganismos. O mecanismo de degradação aeróbia da matéria orgânica do efluente ocorre de duas formas: (1) parte do substrato, depois de ser consumido pelos microrganismos, é utilizado para síntese de novas células microbianas. Isso corresponde à chamada fase de síntese. (2) o substrato restante é oxidado pela flora microbiana, tendo como produtos finais  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Ramalho, 1977).

Basicamente, há duas possibilidades de fornecimento de oxigênio para o processo aeróbio: uma é utilizando o ar atmosférico como fonte física de oxigênio; e a outra é a fonte bioquímica, oxigênio sendo fornecido pela fotossíntese (Cereda, 1994).

Nas fontes bioquímicas, o fornecimento de oxigênio é efetuado pela fotossíntese realizada principalmente por algas microscópicas que fornecem oxigênio para as bactérias aeróbias, sem participar ativamente do processo de estabilização.

Na fonte física de fornecimento de oxigênio, o ar atmosférico pode ser utilizado de duas formas. Uma delas é aumentando a superfície líquida de contato direto com o ar, em relação ao volume. E a outra é promovendo uma agitação na água. Esta turbulência é também conhecida como aeração forçada, sendo empregada em processos de lodos ativados.

As pesquisas sobre a viabilidade de tratamento biológico da manipueira tiveram início na década de 60.

Hess (1962) demonstrou a exequibilidade do tratamento de efluentes de fecularia de mandioca, por oxidação biológica. O autor, trabalhando com

a manipueira previamente decantada para eliminação do amido residual, diluiu as águas da prensa com as do lavador; adicionou componentes de esgoto doméstico; corrigiu pH com adição de  $\text{CaCO}_3$  e aerou o sistema por 50 horas, obtendo uma redução da ordem de 98% de  $\text{DBO}_5$  e 90% de cianeto.

Branco (1967) no que se refere ao método de obtenção do resíduo orgânico a ser tratado e ao processo de aeração do sistema, seguiu a mesma técnica utilizada por Hess (1962). Analisou a dinâmica da população microbiana dos flocos originários do tratamento aeróbio. O autor concluiu que os flocos formados pela aeração do sistema eram constituídos por fungos filamentosos e pouco compactos, dando origem ao fenômeno conhecido como intumescimento. Neste fenômeno onde os flocos são arrastados com o efluente, a adição de fósforo ao sistema sanou o problema.

Lamo & Menezes (1979) analisaram a bioconversão das água residuais do processamento da mandioca para produção de biomassa. Verificaram que entre as diversas espécies fúngicas que se desenvolveram nesse resíduo, uma linhagem de Gliocladium deliquescens foi mais eficiente para converter a matéria orgânica em biomassa, proporcionando em regime descontínuo e em condições assépticas cerca de 80% de redução de DQO. A necessidade de se realizar a assepsia do efluente foi verificada após análise do exame microscópico da manipueira, que acusou elevada flora natural contaminante, principalmente constituída por bactérias e leveduras, o que previu dificuldades no seu tratamento fúngico em condições não assépticas.

## **2.3.2 - Processo Anaeróbio**

### **2.3.2.a - Histórico e Generalidades**

*A fermentação anaeróbia é um dos mecanismos mais freqüentemente utilizados pela natureza para decompor os materiais orgânicos. Dentre os processos de degradação natural, este parece ser o mais primitivo e constituiu-se provavelmente no primeiro sinal de vida que houve sobre a terra. Isso pôde ser demonstrado pelo trabalho de bactérias fósseis correspondentes à períodos geológicos da antigüidade  $3,1 - 3,4 \times 10^9$  anos. A atmosfera naquela época era composta apenas por nitrogênio,  $\text{CO}_2$ , argônio e vapor d'água. A partir de  $4 \times 10^8$  anos, houve oxigênio suficiente para desenvolvimento da respiração aeróbia e a partir de  $3 \times 10^8$  anos esse desenvolvimento foi total. Durante este intervalo de tempo, desenvolveram-se os organismos facultativos que evoluíram dos anaeróbios estritos, a medida que foram submetidos à certas concentrações de oxigênio (Hughes, 1980 in Craveiro, 1982).*

*O interesse científico da digestão anaeróbia para produção de gás combustível, data do século XVIII. Em 1776 Volta fez a primeira identificação do "gás dos pântanos", oriundo da fermentação natural da matéria orgânica presente na mata. Pasteur foi o primeiro a descrever os microrganismos anaeróbios, realizando estudos sobre a fermentação butírica. Ele observou também que determinados microrganismos se desenvolvem na ausência de  $\text{O}_2$  e que pequenas quantidades deste gás torna-se um componente tóxico a esses microrganismos (Vallés et al., 1980).*

*Na Índia em 1900, se realizou a primeira intenção de se construir um digestor. Projeto similar se desenvolveu na Gran Bretanha em 1911. A partir*

das décadas de 20 e 30 numerosas pesquisas ao nível de laboratório e planta piloto foram realizadas sobre digestores (Vallés et al., 1980).

Durante a 2ª Guerra Mundial, devido a escassez de energia a Alemanha deu um grande impulso na construção de digestores para construção de gás combustível. Atualmente a Índia é um dos países que mais tem instalações de biodigestores e que mais contribui para a difusão desta tecnologia. Resultado da elevada produção de esterco de vaca do país (Vallés et al., 1980).

Ao Norte da América e em outras partes do mundo, a história da difusão da tecnologia da digestão anaeróbia foi diferente. O interesse por esta tecnologia foi iniciado pelos problemas do meio ambiente derivados do acúmulo de águas residuárias urbanas e industriais. No contexto atual, caracterizado pelo elevado preço do petróleo e seus derivados, como também dos fertilizantes químicos, do empobrecimento da concentração de matéria orgânica nos solos agrícolas e pelo desejo de uma elevada qualidade do meio ambiente, o processo de digestão metânica destaca-se como uma eficiente alternativa tecnológica no tratamento de águas residuais e na produção de combustível e fertilizantes orgânicos (Vallés et al., 1980).

As indústrias de alimentos são apontadas como as grandes responsáveis pela poluição do meio ambiente. Despejos com um elevado teor poluente são produtos inerentes aos processos de tais indústrias.

Motta (1985) faz referência a autores que confirmam que embora os açúcares e amido não sejam tóxicos ou particularmente difíceis de serem degradados, quando descarregados em curso d'água, a elevadas vazões, exigem substancial demanda de oxigênio. Nestes casos, o fornecimento de oxigênio para o meio de forma a suprir a demanda necessária à degradação do resíduo, apresenta-se problemático e oneroso, pois a difusão de ar para meios poluídos requer sofisticados aparatos e grandes requerimentos de

energia, mesmo nos casos em que a vazão de resíduo permita a utilização destes processos.

### **2.3.2.b - Descrição do Processo**

*A digestão anaeróbia é um processo de degradação sucessiva da matéria orgânica na ausência de O<sub>2</sub>, que ocorre por ação de uma complexa comunidade de populações microbiana de características fisiológicas distintas, que atuam de forma sinérgica. Trata-se de uma cadeia alimentar onde o produto formado por uma população, no metabolismo para aquisição de energia, é o substrato para uma outra, e cuja etapa terminal se caracteriza pela produção de uma mistura de gases composta por metano e CO<sub>2</sub>, principalmente. Essa mistura gasosa é comumente denominada de biogás (Hirata, 1990 in Craveiro, 1994).*

*Dentre os processos de tratamento biológico, a digestão anaeróbia tem-se destacado com grande potencialidade de aplicação. A maioria dos resíduos sólidos e líquidos agrícolas, urbanos e industriais prestam-se como substrato à digestão anaeróbia. Sendo facilmente adaptados para o tratamento produzindo mínimas quantidades de lodo residual e gerando gás combustível de significativo valor comercial, muitas vezes passível de ser utilizado dentro do próprio processo fabril (Motta, 1985).*

*No processo anaeróbio 10 a 20% da matéria orgânica presente no material em digestão é destinada a produção de novas células, enquanto o percentual restante é destinado à produção de energia, metano. No processo aeróbio a conversão da matéria orgânica presente em flocos biológicos é da ordem de 65%, ocasionando grande formação de biomassa, que constitui o lodo primário desse tipo de tratamento, que por sua vez se*

constitui em despejo volumoso e indesejável, entre outras causas devido ao odor (Noyola, 1990 in Craveiro, 1994).

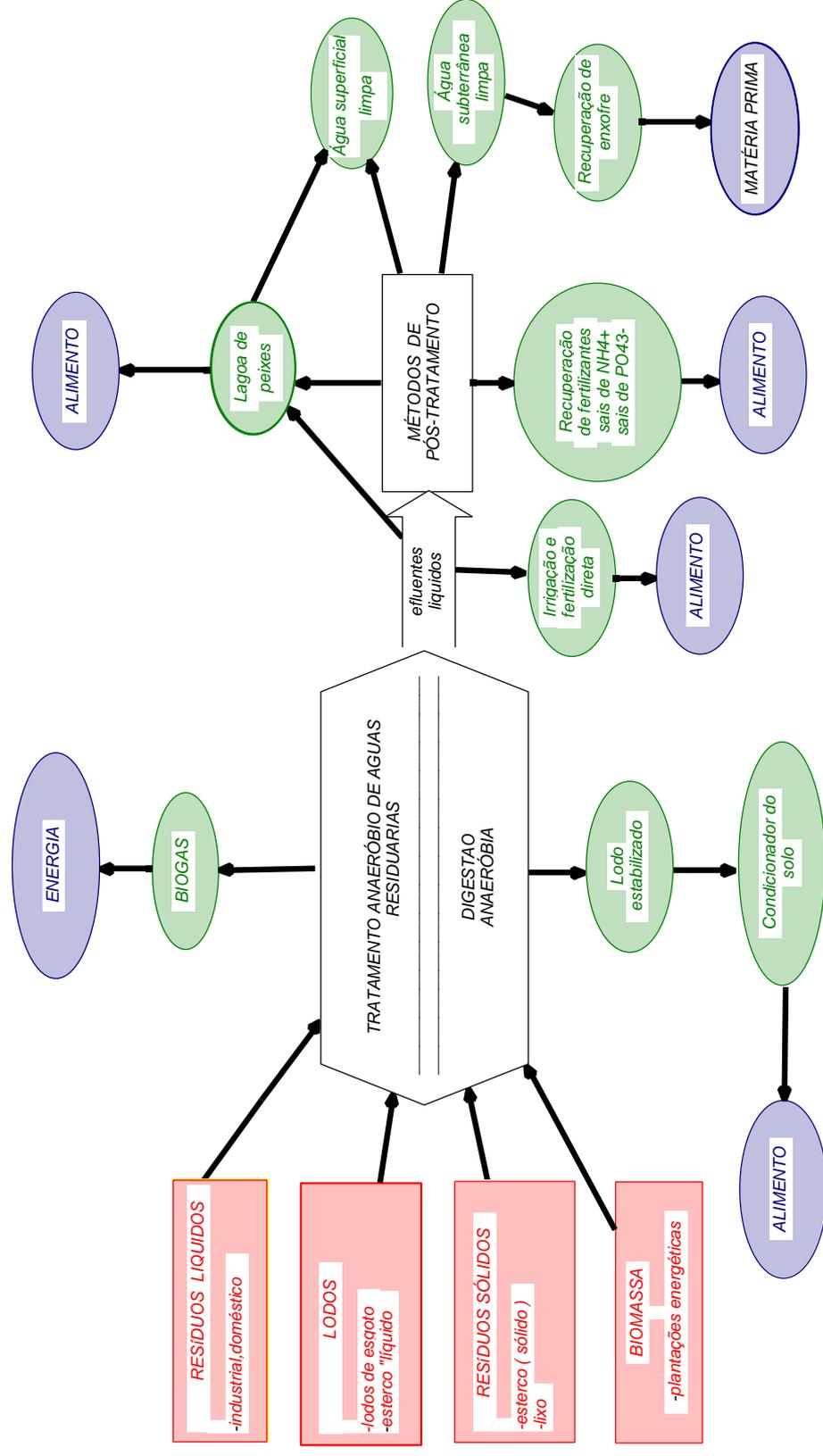
Segundo Craveiro (1994), alguns dos objetivos de uma planta de biodigestor podem ser:

- ♦ tratamento do resíduo ou efluente, com vistas à redução do teor poluidor.
- ♦ produção de alimentos através do uso do excesso de lodo produzido e pela utilização do efluente líquido; seja para ferti-irrigação de cultura, para criação de peixes ou pela recuperação de sais de nitrogênio e fósforo.
- ♦ recuperação de enxofre, através de métodos biotecnológicos de oxidação de sulfetos formados na digestão anaeróbia a partir de sulfatos presentes.
- ♦ re-uso de águas.

Diversas formas de substrato, tais como resíduos líquidos, sólidos, lodo proveniente de esgotos e biomassa podem ser adequadamente tratados pela digestão anaeróbia. Analisando a Figura 2.3.2.1 vê-se os diversos objetivos do processo anaeróbio na recuperação de produtos a partir de resíduos e efluentes.

### **2.3.2.c - Microbiologia e Bioquímica da Digestão Anaeróbia**

Considerou-se por muito tempo que na conversão anaeróbia de substâncias orgânicas em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , participavam apenas 2 grupos de bactérias. Primeiramente a matéria orgânica, é fracionada e fermentada a ácidos orgânicos pelas bactérias fermentativas e na segunda etapa os ácidos orgânicos são degradados pelas bactéria metanogênicas.



**Figura 2.3.2.1** - Tratamento, produção de energia, alimentos e materiais, através da digestão anaeróbia (Lettinga et al., 1986)

*Pesquisas posteriores levaram a evidências de que as metanobactérias não catabolizam ácidos orgânicos, exceto o fórmico e acético. Ficando assim caracterizada a existência de bactérias capazes de transformar alguns ácidos graxos de cadeias mais longas, compostos aromáticos e álcoois em acetato, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, bactérias estas denominadas acetogênicas.*

*Verificou-se também que rendimentos superiores em metano são obtidos quando este tem origem na conversão do acetato. Esta constatação seria caracterizada pela existência de organismos que a partir do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> seriam capazes de gerar acetato, organismos esses denominados homoacetogênicos.*

*Esta discussão ampla levou a se dividir a digestão anaeróbia em 4 etapas, não considerando a hidrólise uma etapa distinta.*

*Na primeira etapa, conhecida como acidogênica, compostos orgânicos macromoleculares tais como polissacarídeos e proteínas são hidrolisados à moléculas menores, através de enzimas produzidas pelas bactéria fermentativas. Estas responsáveis pela acidogênese, fase na qual as moléculas menores, formadas pela hidrólise, são convertidas a acetato, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e outros ácidos orgânicos tais como propiônico, butírico, outros maiores que o acético e o etanol.*

*Na segunda etapa, a acetogênese, é onde os ácidos orgânicos maiores, compostos aromáticos e álcoois produzidos são convertidos a acetatos e H<sub>2</sub> pelas bactéria acetogênicas.*

*Na terceira etapa as bactérias homoacetogênicas são responsáveis pela redução de parte do CO<sub>2</sub> a acetato, utilizando o hidrogênio como doador de elétrons.*

*Finalmente na quarta etapa, grupos de metanobactérias atuam para reduzir a outra parte de CO<sub>2</sub> e descarboxilar o acetato para formar metano.*

*A efetividade da degradação anaeróbia da matéria orgânica complexa depende de uma atividade metabólica simbiótica, entre populações microbianas metabolicamente distintas. O que assim assegura a estabilidade do processo combinado com a biodigestão coordenada.*

### **(1) Bactérias fermentativas**

*Este grupo de bactérias é responsável por 2 estágios da digestão anaeróbia, a hidrólise da matéria orgânica e a acidogênese. Elas produzem enzimas que são liberadas no meio para hidrolisar compostos orgânicos tais como celulose, hemicelulose, pectina, amido e outros, em moléculas menores, as quais podem então ser transportadas para o interior das células e convertidas em uma variedade de produtos tais como etanol, butirato, acetato, propionato, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, e outros.*

*Em geral as bactéria fermentativas precisam de CO<sub>2</sub> e ácidos orgânicos como fonte de carbono; amônia como fonte de nitrogênio e sulfeto como fonte de enxofre, e alguns sais minerais entre outros, para o seu desenvolvimento (Novaes, 1986).*

*Os produtos finais do metabolismo dessas bactérias dependem tanto do substrato inicial, quanto das condições ambientais. Este último fator é de grande importância no que se refere à presença reguladora do H<sub>2</sub>. O controle da concentração de H<sub>2</sub> no meio é de importância fundamental no estabelecimento da proporção entre os diversos produtos intermediários produzidos pelas bactérias fermentativas (Craveiro, 1994).*

Sob baixas pressões parciais de  $H_2$ , a formação de compostos orgânicos tais como acetato,  $CO_2$  e  $H_2$  é termodinamicamente favorecida. Se a pressão parcial do  $H_2$  é mantida em nível elevado apenas a formação de produtos tais como propionato, butirato e etanol podem ser formados (Novaes, 1986).

## **(2) Bactérias Acetogênicas Produtoras de Hidrogênio**

Este grupo de bactérias é essencial para a degradação anaeróbia porque ele cataboliza propionato e ácidos graxos de cadeia mais longa, álcoois, compostos aromáticos e outros compostos orgânicos, a acetato e  $H_2$ . No caso do composto ter número ímpar de átomos de carbono, ocorre também a formação de  $CO_2$ , (Craveiro, 1994).

Poucas espécies de bactérias acetogênicas foram isoladas e estudadas, sendo assim poucas as informações a cerca de suas necessidades nutricionais (Novaes, 1986).

Estudos sobre estas bactérias enfatizam mais uma vez o importante papel do hidrogênio. Pesquisas revelaram a íntima associação entre o  $H_2$  produzido por estas bactérias e o  $H_2$  consumido pelas bactérias metanogênicas; regulando assim o nível de  $H_2$  no meio (Novaes, 1986).

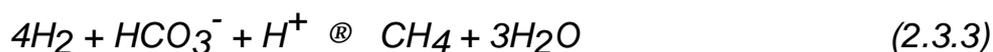
Bryant et al. (1967) in Craveiro (1994) demonstraram que a fermentação do etanol, a metano (eq. 2.3.1), antes atribuída às metanobactérias, resultava na verdade da ação de uma associação sinérgica de duas espécies, uma então denominada de organismo S, e a outra Methanobacterium M.O.H. O organismo S, uma bactéria acetogênica, produz acetato e  $H_2$ , a partir de etanol (eq. 2.3.2); enquanto a metanobactéria utiliza  $H_2$  para reduzir o  $CO_2$  a metano (eq. 2.3.3).



$$DG_0 = - 116,4 \text{ KJ}$$



$$DG_0 = + 9,6 \text{ KJ}$$



$$DG_0 = - 135,6 \text{ KJ}$$

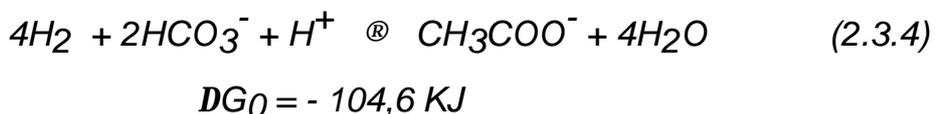
A reação representada na equação 2.3.2 é desfavorável do ponto de vista termodinâmico, só acontecendo se a equação 2.3.3 ocorrer simultaneamente, retirando o  $\text{H}_2$  do meio e deslocando o equilíbrio para a direita (Craveiro, 1994).

O mesmo tipo de interação entra bactérias acetogênicas e metanogênicas pode ser observado para outros compostos como por exemplo propionato e butirato, (Craveiro, 1994).

### **(3) Bactérias Homoacetogênicas**

Apenas recentemente tem-se enfatizado estas bactérias como peça importante na digestão anaeróbia, devido a importância do seu produto final, o acetato, descrito como o mais importante precursor do metano (Novaes, 1986).

As bactérias homoacetogênicas são capazes de produzir acetato a partir de  $H_2$  e  $CO_2$ , conforme mostra a equação 2.3.4 (Craveiro, 1994).



A utilização de  $H_2$  por essas bactérias pode ser quantitativamente pouco importante em biodigestores, principalmente porque as metanobactérias superam em eficiência as homoacetogênicas no consumo de  $H_2$ , (Craveiro, 1994).

#### **(4) Bactérias Metanogênicas**

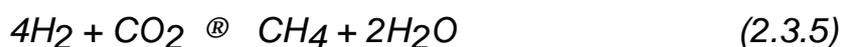
As metanobactérias são os microrganismos capazes de transformar o acetato e hidrogênio em produtos finais gasosos. Sem esse grupo de microrganismos, a efetiva degradação da matéria orgânica não se completaria, devido ao acúmulo de produtos das bactérias fermentativas, especialmente ácidos graxos e álcoois.

As metanobactérias apresentam características peculiares, não encontradas em qualquer outra espécie bacteriana. Possuem três coenzimas que somente são encontradas neste microrganismos, a coenzima 420 ou F420, envolvida com o transporte de elétrons; a coenzima M ou Co-M, relacionada com a transferência do grupo metil; e o fator B, que é uma coenzima sensível à presença de  $O_2$ , estável ao calor e que participa da formação enzimática do metano (Peres (1982) e Craveiro (1982) in Motta, (1985).

As bactérias metanogênicas são na verdade um conjunto de muitas espécies com morfologia celular bastante diferente. Elas requerem para crescer um ambiente anaeróbio estrito e um potencial redox de -300 mV. Apresentam necessidades nutricionais simples, com algumas das espécies requerendo apenas sais minerais, CO<sub>2</sub>, amônia e sulfeto. A amônia é uma fonte de nitrogênio essencial para o crescimento e não há necessidade de aminoácidos ou peptídeos (Craveiro, 1994).

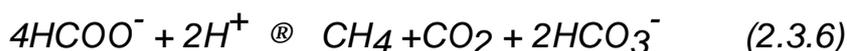
De acordo com Craveiro (1982), os principais substratos utilizados pelas metanobactérias e as respectivas reações são:

Todas as espécies



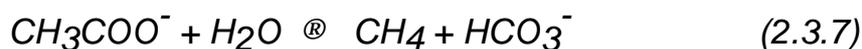
$$DG_0 = - 139,2 \text{ KJ/CH}_4$$

Muitas espécies



$$DG_0 = - 126,8 \text{ KJ/CH}_4$$

Poucas espécies



$$DG_0 = - 28,2 \text{ KJ/CH}_4$$

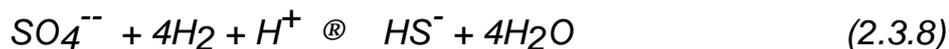
*Todas as espécies até hoje estudadas utilizam H<sub>2</sub> para reduzir CO<sub>2</sub> a metano.*

*Cerca de 70% do metano produzido a partir da matéria orgânica provém do grupo metil do acetato; todavia sabe-se que poucas espécies degradam o acetato.*

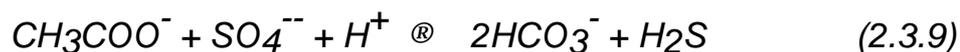
*Pode-se dividir as metanobactérias em 2 grandes subgrupos, de acordo com o substrato utilizado. São chamadas de hidrogenotróficas, aquelas que utilizam H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> para a geração de metano na reação de obtenção de energia; muitas dessas bactérias são capazes de crescer em outro substrato como o formiato, metanol, CO<sub>2</sub> e metilamina, tidos como intermediários menos importantes dentro de um biodigestor. Denomina-se de acetoclásticas as metanogênicas que através da quebra do acetato, formam CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no seu metabolismo energético (Craveiro, 1994).*

*Além dos quatro grupos de bactérias que compõem as quatro etapas básicas do processo anaeróbio, existem ainda 2 grupos bacterianos que podem ter importância em alguns ecossistemas. Trata-se das bactérias redutoras de nitrato (BRN) e das bactérias redutoras de sulfato (BRS). Levando-se em conta a enumeração de populações bacterianas anaeróbias, em digestores de lodo de esgoto, a BRS é o grupo mais relevante, pois aparece em maior número que as BRN. Destacando também que vários tipos de efluente (vinhaça, fabricação de papel, etc) contém concentrações significativas de sulfatos (Craveiro, 1994).*

*A redução de sulfato causa inibição da metanogênese em dois níveis: as BRS competem por nutrientes com as metanobactérias na metabolização de acetato e H<sub>2</sub>; devido a produção de sulfeto, que em elevadas concentrações é tóxica para as metanobactérias.*



$$DG_0 = - 151,9 \text{ KJ}$$



$$DG_0 = - 59,9 \text{ KJ}$$

#### **2.3.2.d - Fatores que Interferem na Digestão Anaeróbia**

Existe um grande conjunto de fatores que são utilizados para acompanhar e avaliar o processo de digestão anaeróbia. Os principais serão considerados e discutidos a seguir.

##### **(1) Temperatura**

O processo anaeróbio é viável sob dois níveis distintos de temperatura. O mesofílico, cuja faixa situa-se entre 10 e 42° C e o termofílico com temperaturas acima de 42°C (Vieira & Souza, 1981). Para cada um destes intervalos de temperatura, pode-se definir um valor ótimo, correspondendo às temperaturas de máximo crescimento da flora microbiana, responsável pela produção do biogás. Ainda segundo os autores, as temperaturas ótimas para os níveis mesofílicos e termofílicos são 35°C e 60°C, respectivamente.

A velocidade de reação na faixa termofílica é maior, o que possibilita a diminuição do tempo de retenção hidráulica do processo, mas deve-se levar

*em conta os custos adicionais para a manutenção de temperaturas elevadas no digestor (Vieira & Souza, 1981).*

*Os valores ótimos de temperatura não correspondem ao máximo de energia obtidos 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.*

*Dados referentes a este aspecto foram apontados por Hawkes (1979) que demonstrou que ótimos valores de energia produzidos no intervalo mesofílico, não correspondem a 35°C, e sim entre 25° e 20°C (Vallés et al., 1980).*

*As bactérias pertinentes ao processo anaeróbio são bastante sensíveis à variação de temperatura, e as vezes uma pequena mudança pode interromper completamente a produção de metano. No entanto, se a variação for feita gradualmente, o sistema pode se adaptar a outras temperaturas (Vieira & Souza, 1981).*

## **(2) pH**

*O pH é um dos fatores mais importantes para o bom desenvolvimento das metanobactérias. O pH é resultado de diversos equilíbrios químicos que se estabelecem no reator ou que são impostos pela adição externa de substâncias alcalinas. Considera-se que a faixa de pH de 6,6 a 7,6 é aceitável, mas que o intervalo ótimo situa-se entre 7,0 e 7,2 (Craveiro, 1994).*

*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, podem causar toxidez e prejudicar as metanobactérias, cujo pH ótimo é de 6,8 a 7,2, podendo em último extremo comprometer todo material em digestão. Valores de pH mais baixos favorecem as bactérias acidogênicas, cujo pH ótimo é de 5,0 a 5,5.*

*Segundo Vieira & Souza (1981), as correções do pH devem ser feitas assim que os valores fiquem abaixo de 6,5, podendo para isso usar cal, soda ou bicarbonato de sódio. A cal tem sido mais empregada por ser mais barata, no entanto acarreta problemas devido à insolubilidade de sais que formam-se no biodigestor. O NaOH tem vantagens sobre a cal de não formar sais insolúveis, mas a desvantagem de acarretar vácuo no digestor por reagir com CO<sub>2</sub>. Muitos autores confirmam que o bicarbonato de sódio é um dos produtos químicos mais fáceis de manusear, pois é bastante solúvel e ao contrário da cal, não eleva substancialmente o pH quando dosado em excesso. No entanto, não se pode esquecer que este produto é mais caro.*

*Segundo Corbelini (1994), o controle do processo anaeróbio através do monitoramento de pH pode não ser eficiente, pois os valores de pH não são sensíveis às variações da alcalinidade à bicarbonato. Alterações nos valores de pH informam apenas quando o problema já ocorreu.*

### **(3) Alcalinidade**

*Sob o ponto de vista de Corbelini (1994), a alcalinidade é um dos parâmetros mais importantes para o controle da digestão anaeróbia, pois uma vez ocorrida qualquer alteração neste parâmetro, permite-se antever o acúmulo de ácidos no reator, antes que o pH seja afetado de maneira significativa.*

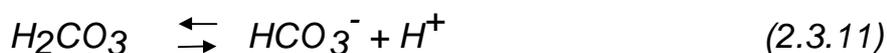
A alcalinidade pode ser tratada como resultado de um balanço entre a concentração de hidrogênio ácido  $[H^+]$  e ânions fracos, principalmente bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos (Wetzel & Likens, 1990).

$$\text{Alcalinidade} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [H^+] \quad (2.3.10)$$

A alcalinidade na digestão anaeróbia é devida principalmente à presença de sais de bicarbonato, como bicarbonato de amônio, cálcio, magnésio e sais de ácidos voláteis.

Com o pH entre 6,0 e 7,5 a ação de tamponamento destes bicarbonatos no sistema anaeróbio é desprezível, ficando o tamponamento do meio quase que totalmente dependente da dissociação do ácido carbônico.

A formação do bicarbonato em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico (eq. 2.3.11) tende a regular a concentração do íon hidrogênio.



A produção de gás carbônico no biodigestor também cria uma condição ácida, uma vez que esse se dissolve na massa líquida do reator. Existe um equilíbrio entre a pressão parcial do  $CO_2$  na fase gasosa e a concentração de ácido carbônico em solução, (Chernicharo & Aroeira, 1994).



A interação da alcalinidade com os ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia fundamenta-se na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados no processo, e também em tamponar o pH na eventualidade de acúmulo dos ácidos voláteis (Chernicharo & Aroeira, 1994).

*De uma forma mais simples, a alcalinidade necessária para a manutenção do pH no digestor anaeróbio inclui a alcalinidade bicarbonato para a neutralização dos ácidos voláteis e para o equilíbrio do gás carbônico (Chernicharo & Aroeira, 1994).*

#### **(4) Acidez Volátil**

*Sob um processo de operação estável os diferentes tipos microbianos interagem simbioticamente e como consequência, os ácidos voláteis produzidos seguem sendo utilizados na formação de metano, permanecendo sua concentração dentro dos limites estáveis. No entanto, se as condições do ambiente do reator sofrerem algum tipo de alteração, tanto de ordem interna como externa, os primeiros sinais de desequilíbrio do processo são o aumento da concentração de acidez volátil, o decréscimo da alcalinidade e do volume de gás produzido. Segundo Motta (1985), isso deve-se a alteração da população das metanobactérias, devido a sua maior sensibilidade aos fatores adversos ao meio.*

*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).*

*Uma relação freqüentemente utilizada por diversos autores como índice de um funcionamento satisfatório do processo anaeróbio é a razão AV/AL. Fernandes JR (1989) cita autores como Keenan e La Grega (1976), Silva (1977), Salles Filho (1985), os quais consideram que a faixa ideal para a relação é 0,1 a 0,3. Os autores consideram que quando a relação AV/AL atinge o valor 0,4, o sistema anaeróbio encontra-se em condições de*

*instabilidade; para 0,5 ocorre distúrbios no sistema e para 0,8 ou acima o digestor está em colapso total.*

## **(5) 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, necessitam também 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.*

*As razões C/N e C/P e a concentração de elementos minerais para o processo anaeróbio não é consenso entre os pesquisadores. Berg (1981) e Zeeuw (1984) in Craveiro (1994) propõem, para a razão mínima de C/N, 20-30:1 e 50:1, respectivamente.*

*Vieira e Souza (1981), propõem uma relação C/N = 30 e N/P = 5. Segundo eles, para ambientes com quantidades de nitrogênio elevadas, pode ocorrer inibição do processo, devido à formação de amônia.*

*Quando a digestão anaeróbia se encontra sob pH até 7,2, a amônia se encontra na forma iônica ( $\text{NH}_4^+$ ). Para valores mais altos de pH a amônia encontra-se no estado gasoso,  $\text{NH}_3$ , sendo que a presença deste gás é um agente inibidor do processo anaeróbio. A amônia na forma gasosa é inibidora a uma concentração bem menor que na forma iônica (Vieira & Souza, 1981).*

*Craveiro (1994) sugere uma concentração de nitrogênio amoniacal e fósforo solúvel da ordem de 30 - 70 e 10 - 20 mg/L, respectivamente, assegurando que esses nutrientes não serão limitantes. Vieira & Souza*

(1981) já propõem outro intervalo de concentração para o nitrogênio amoniacal, 50 - 200 mg/L.

Ramalho (1977) sugere que para suprir a falta de nutrientes quando esta for constatada, deve se fazer adições de  $H_3PO_4$ ,  $(NH_4)PO_4$ , uréia dentre outras substâncias, ao sistema anaeróbio. Ainda segundo o autor, a necessidade de N e P na etapa de síntese de novas células deve-se ao fato que o material biológico contém aproximadamente 2% de sua massa seca de fósforo e 12% de nitrogênio. Com base nesses percentuais o autor propõe uma fórmula empírica para a célula biológica,  $C_5H_7NO_2P_{0,074}$ .

Fathepure (1987) analisou o efeito da adição de Fe, em baixas concentrações, em um meio metanogênico com a presença de Methanothrix soehngenii. Em concentração de 0,1 mM de Fe, houve um aumento da ordem de 50% na produção de  $CH_4$ . A adição do Fe estimulou a conversão do acetato para gás metano. Pesquisas com Co, Mo e Ni, também foram realizadas por Fathepure (1987). Os resultados indicaram que a adição destes elementos estimulou a conversão de acetato a  $CH_4$ .

## **(6) Partida e Inoculação do Processo**

Fernandes JR (1989) ressalta outro importante fator na operação de reatores anaeróbios, o “star up” do processo. O autor faz referência a Schmidell et al. (1986) o qual afirma que a partida do processo, quando executada de forma inadequada pode levar a conclusões errôneas a respeito do material a ser biodegradado.

Souza (1986) analisa que quanto maior à quantidade do lodo que será usado na inoculação, e quanto melhor a qualidade deste, mais rápido o “star-up” estará concluído. O “star-up” sendo conduzido sob as melhores condições, poderá ser concluído em menos de um mês. Mas se a partida do

reator se der de forma inadequada, havendo um desequilíbrio entre as espécies microbianas do sistema, onde as metanobactérias são as mais importantes e sensíveis do sistema, o "star-up" poderá demorar mais de 6 meses. O autor propõe ainda que quando o efluente a ser tratado for concentrado, é recomendado para a partida uma carga orgânica volumétrica máxima de 0,5 Kg DQO/m<sup>3</sup> reator dia. Se o efluente não tiver elevada concentração em DQO, a carga orgânica volumétrica inicialmente aplicada é relativamente de pouca importância.

Autores afirmam que para uma partida adequada é conveniente preencher o digestor com a maior quantidade possível de lodo. Dentre os inóculos, o lodo digerido obtido de um digestor em operação de uma estação de tratamento de esgoto é o mais amplamente utilizado. Trata-se de material contendo cultura rica em bactérias responsáveis pelo processo e em princípio, já em equilíbrio.

Analisada e concluída a escolha do inóculo, a vazão de alimentação do efluente para o reator deve ser iniciada com uma concentração de matéria orgânica menor que a prevista para operação do sistema. Pois caso contrário, o choque das bactérias do inóculo, com o efluente novo, juntamente com as substâncias tóxicas provocará uma significativa inatividade da flora microbiana, comprometendo assim o "star-up" do reator. O aumento da concentração de matéria orgânica deve ser lento e gradual segundo Schmidell (1986) in Fernandes JR (1989), deve ser feito somente quando o sistema anaeróbio mostrar que conseguiu digerir a concentração que estava sendo aplicada anteriormente.

Motta (1985) utilizou lodo primário de esgoto, coletado na Estação de Tratamento de Esgoto da CETESB, para o tratamento anaeróbio da manipueira. Na análise do lodo obteve uma relação AV/AL de 0,09, baixa acidez volátil e elevada alcalinidade, assegurando assim a boa qualidade do

*inóculo e antecipando a possibilidade de um satisfatório "star-up". O autor iniciou a alimentação do reator com uma carga orgânica de aproximadamente 20% da carga total proposta para o sistema, sendo a mesma elevada gradualmente até atingir o valor máximo desejado.*

*Fernandes JR (1989) nos trabalhos de avaliação de ocorrências de instabilidade na digestão anaeróbia da manipueira, iniciou a alimentação do reator com uma carga orgânica de 0,24 g SV/L reator.dia, com incrementos crescentes em média de 15% calculados sobre a carga total prevista que era de 1,6 g SV/L reator dia.*

## **(7) Compostos Tóxicos**

*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. A forma como é desenvolvido o processo anaeróbio também é importante para a eventual ação deletéria de uma dada substância presente no efluente (Craveiro, 1994).*

*Os principais agentes tóxicos ao processo anaeróbio são metais pesados, oxigênio, sulfetos, amônia, compostos clorados e aromáticos, metais pesados e alcalinos-terrosos. A presença de alguns desses elementos em concentrações elevadas pode levar à inatividade da população microbiana da digestão anaeróbia, a qual pode ser detectada pelo acúmulo de ácidos voláteis e redução da produção de gás.*

*Se o aumento da concentração de elementos tóxicos for lenta e bem controlada, pode-se adaptar o processo a concentrações surpreendentemente elevadas de substâncias indesejadas (Souza & Vieira, 1981).*

*Ainda segundo os mesmos autores, os íons sulfetos no processo anaeróbio podem ser resultantes da introdução de sulfetos com o resíduo e/ou da redução biológica de sulfatos e outros compostos de enxofre introduzidos no digestor. Os autores afirmam ainda que os íons sulfetos podem também ser eliminados na forma de gás sulfídrico, pois estes apresentam uma baixa solubilidade. Sob operação contínua e com as devidas aclimações, uma concentração tolerável de sulfeto para o processo anaeróbio é da ordem de 200 mg/L.*

*Concentrações estimulantes para o Ca, Mg, K e Na, propostas por McCarty (1978), são respectivamente 100-200, 75-150, 200-400 e 100-200 mg/L (Vieira & Souza, 1981).*

*O ácido cianídrico proveniente da hidrólise do glicosídeo cianogênico presente na mandioca, é conhecido por sua toxicidade à atividade biológica e também citado como um composto altamente tóxico ao processo anaeróbio.*

*Yang et al. (1980) in Motta (1985) realizaram pesquisas para analisar a resposta do processo anaeróbio na presença de cianeto. Durante o experimento, as bactérias passaram por um processo de aclimação ao composto tóxico com concentração de cianeto da ordem de 20 a 40 mg/L. A produção de biogás do sistema não sofreu alteração. O fato demonstra a importância de fazer-se uma adaptação do inóculo ao resíduo que se pretende tratar.*

*Autores confirmam o catabolismo do cianeto por meios biológicos, sem no entanto esclarecerem o mecanismo bioquímico utilizado nesta degradação (Motta, 1985).*

*Cereda et al. (1981) em pesquisas, encontraram a presença de uma via alternada da respiração de certos microrganismos resistentes ao cianeto.*

*Através deste mecanismo, continuaria havendo consumo de oxigênio e formação de água mesmo em presença de KCN que inibiria a cadeia respiratória normal. Os autores trabalharam na seleção de microrganismos que possuem via respiratória alternada e que se desenvolvem na manipueira. Os microrganismos isolados foram duas leveduras do gênero Trichosporon e duas bactérias não classificadas.*

### **2.3.2.e - Reatores Empregados no Tratamento Anaeróbio de Resíduos**

*Uma das maiores restrições à utilização da digestão anaeróbia como forma de tratamento de água residuárias é a necessidade de grandes tempos de retenção hidráulica, geralmente superiores a 20 dias. Com o objetivo de superar essa restrição, atualmente desenvolve-se digestores nos quais se pode tornar independente o tempo de retenção hidráulica, TRH, do tempo de retenção celular, TRC, com digestores concebidos, projetados, construídos e operados de forma a assegurar  $TRC \gg TRH$  (La Iglesia, 1985).*

*Esses reatores normalmente contínuos, operam com pequenos tempo de retenção hidráulica, elevada carga orgânica volumétrica, desde que se obtenha uma população elevada de bactérias responsáveis pelo processo.*

*A obtenção desta elevada população bacteriana pode ser conseguida de duas maneiras: retendo os flocos microbianos dentro do reator, como ocorre no digestor de fluxo ascendente (UASB), no filtro anaeróbio, no reator de leito fluidizado e em reatores híbridos; ou retornando a flora microbiana, como ocorre em reatores anaeróbios de contato, (La Iglesia 1985).*

*Nos parágrafos a seguir apresenta-se algumas características de desenvolvimento e operação dos reatores mais amplamente usados no tratamento anaeróbio de resíduos.*

### **(1) Reator Anaeróbio de Contato**

*Este sistema foi o primeiro orientado no sentido de tornar independente o tempo de retenção hidráulica do tempo de retenção da biomassa.*

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

*A homogeneização do reator é feita na maioria das vezes por agitação mecânica. A unidade de degasagem é equipada com um agitador e em muitos casos com uma bomba de vácuo.*

*A eficiência de tratamento alcança 90% a 95% de remoção de DQO para águas residuais com concentração de 2 a 10 g DQO/L (Craveiro, 1994).*

*Os reatores de contato tem como vantagens, em relação a outros reatores de alta eficiência, a possibilidade de tratar efluentes com concentrações relativamente elevadas de sólidos em suspensão.*

## **(2) Filtros Anaeróbios**

O filtro anaeróbio consiste de um reator cilíndrico vertical, cujo leito é preenchido com um material suporte. O afluente atravessa o leito fixo, normalmente em fluxo ascendente.

A biomassa do reator adere ao suporte como um fino biofilme. A quantidade de microrganismo retido é função, dentre outros fatores, da relação superfície/volume do suporte. A biomassa pode ser encontrada também aprisionada entre os elementos do suporte ou mantida como flocos ou grânulos na seção abaixo do suporte.

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 destacam-se anéis tipo Pall, Rashig e blocos de folhas de plástico arrugadas. É de conhecimento que ao se dobrar a área superficial, obtém-se um aumento de eficiência pequeno, o que comprova que há outros fatores mais importantes, como por exemplo o tipo de enchimento, relacionados à performance do reator (Craveiro, 1994). Autores citam exemplos de filtros anaeróbios sendo operados com cargas de até 16 Kg DQO/m<sup>3</sup> dia e tempo de retenção hidráulica de 16 horas.

Este tipo de reator é mais adequado para tratamento de resíduos com baixa concentração de sólidos em suspensão, caso contrário haveria obstrução dos interstícios entre o recheio (La Iglesia, 1985).

Craveiro (1994) sugere que o filtro anaeróbio pode ser operado para o tratamento de resíduos com alto teores de sólidos em suspensão, desde que a alimentação seja em fluxo descendente, para superar os problemas de entupimento. O autor afirma ainda que estes reatores são pouco eficientes para o tratamento de esgotos domésticos diluídos (100 - 150 mg

DQO/L) e para efluentes industriais com concentração de DQO acima de 24.000 mg DQO/L.

### **(3) Reator de Leito Fluidizado**

Os reatores de leito fluidizado são reatores que combinam os processos com microrganismos em suspensão, caso do reator anaeróbio de contato, com o processo dos microrganismos imobilizados, tipo filtro anaeróbio.

Neste processo os microrganismos ficam aderidos às superfícies sólidas inertes que são mantidas fluidizadas através da velocidade superficial do líquido. Portanto altas taxas de reciclo são necessárias para a manutenção da fluidização homogênea.

Classicamente eram utilizadas, neste tipo de reator, partículas como areia, carvão ativado, pérolas de vidro e outros. Porém as características superficiais relacionadas à forma e tamanho, traziam problemas de instabilidade ao processo, uma vez que como eram utilizadas finamente divididas o crescimento microbiano, no desenvolvimento do processo de tratamento, levava à mudanças de tamanho e densidade das partículas, podendo inclusive serem arrastadas do processo.

Como medida para solucionar estes problemas, atualmente utiliza-se partículas poliméricas que apresentam a vantagem de não sofrerem modificações nas suas características, quando ocorre o crescimento microbiano.

O leito (líquido + sólido) comporta-se como um fluido, com características muito favoráveis à troca de calor e massa, principalmente. Isso permite a tal sistema trabalhar com elevadas cargas orgânicas, seja em

*escala de laboratório ou industrial. Além das cargas elevadas este tipo de reator, por ter um formato de torre, tem a vantagem de ocupar uma área reduzida (Craveiro, 1994).*

*Os problemas de obstrução que podem ocorrer em reatores de leito fixo, devido a presença de elevada concentração de sólidos suspensos no efluente a ser tratado, são evitados com o reator de leito fluidizado.*

#### **(4) Reator de Fluxo Ascendente e Leito de Lodo (UASB)**

*Segundo Craveiro (1994), o princípio básico do reator UASB baseia-se na sedimentabilidade do lodo anaeróbio, que em determinadas condições pode se aglomerar na forma de grânulos ou “pellets” de até cerca 5 mm de diâmetro.*

*Este tipo de reator consiste de um tanque provido na sua parte superior de um aparato separador de gás, sólido e líquido.*

*A água a ser tratada é uniformemente alimentada pelo fundo do reator passando pelo leito microbiano, saindo tratado pelo decantador que deflete o gás produzido para câmaras onde é coletado. A porção de lodo que ascende com o líquido e o gás que alcança o sedimentador, tem a oportunidade de decantar e retornar à zona de digestão ativa no fundo do reator. O efluente tratado é retirado uniformemente a partir da superfície do decantador.*

*A função do decantador é reter os grânulos de lodo, não deixando que saiam com o efluente e possibilitando a formação de três regiões distintas no interior do digestor, de comportamentos dinâmicos característicos e interrelacionados (La Iglesia, 1985).*

No fundo do reator forma-se um lodo biológico constituído de material granulado, o qual é sobreposto por uma região constituída de material biológico em menor grau de concentração e aglomeração em relação ao leito inferior. A função da região superior é permitir a aglomeração do lodo que venha atingir esta região.

### **(5) Reatores Híbridos**

Segundo Craveiro (1994), 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 UASB e o filtro anaeróbio.

Enquanto o reator UASB depende da disponibilidade e manutenção do lodo granulado e permite trabalhar 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 conciliar as vantagens e minimizar as desvantagens do UASB e do filtro anaeróbio. 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 câmara de recheio (enchimento, anéis) colocada na parte superior do mesmo (Craveiro, 1994). A zona empacotada na parte superior do reator, serve como separador gás-sólido-líquido, e além de ajudar a retenção do lodo, evitando perda de massa biológica, aumenta a estabilidade do processo sob condições de operação transiente.

Samson & Guiot (1985) in Craveiro (1994), realizaram estudos hidrodinâmicos para caracterização do regime de mistura dos reatores

*híbridos. Utilizaram reatores de 4,35 L, contendo 33% de enchimento de anéis de plástico tipo Pall, e como resíduo um efluente sintético a base de sacarose com concentração de 10 g/L. Os autores verificaram que o perfil de mistura é do tipo CSTR, quando se usa a recirculação, (relação entre reciclo e alimentação = reciclo : alimentação = 5,4 : 1). Na ausência de recirculação observaram 18% de volume morto.*

*Cargas de até 25 Kg DQO/L m<sup>3</sup>.dia foram tratadas com redução de DQO da ordem de 95%.*

*Kenneny e Guiot (1986) in Craveiro (1994), trabalharam com reatores dotados de 32%, 16% e 8% de enchimento de anéis de plástico tipo Pall. Os reatores receberam uma alimentação contendo sacarose a uma concentração equivalente a 5 g DQO/L e foram operados com recirculação de 5,4 : 1.*

*Os experimentos mostraram que houve pouca diferença na performance dos três reatores, medida pela redução de DQO. Na média, quanto menor a percentagem de enchimento, levemente menor foi a DQO solúvel do efluente do reator, todavia observou-se ao mesmo tempo um aumento discreto da concentração de lodo no efluente.*

*Kennedy et al. (1989) in Craveiro (1994), analisaram a performance do reator com relação à percentagem de enchimento e dos tipos destes. Utilizaram reatores de 22,4 L dotados de diferentes tipos de enchimento, ocupando 7 a 29% do volume do reator. O enchimento de referência (randômico) se constituiu de anéis de plástico Pall, os outros eram do tipo cross-flow, tendo sido testado enchimento com diferentes ângulos de inclinação, 40°, 60° e 80°.*

*Os reatores foram alimentados com substrato composto de mistura de ácido acético e sacarose e foram mantidos com recirculação fixa em 5,4 : 1.*

Os autores observaram que a percentagem e o tipo de enchimento não foram parâmetros relevantes na definição da eficiência do processo, mas sim o tempo de retenção hidráulica e a carga orgânica aplicada. O meio randômico e os meios cross-flow com menores ângulos de inclinação foram levemente mais eficientes, em termos de retenção de lodo. Todavia é preciso lembrar que por outro lado, são mais sujeitos a entupimento.

Os resultados obtidos indicam que pode-se projetar reatores híbridos com apenas 10% de material de enchimento.

#### **2.4 - Posicionamento da Pesquisa sobre Tratamento Biológico de Resíduo da Industrialização da Mandioca**

A pesquisa bibliográfica sobre o tratamento dos resíduos da industrialização da mandioca, levou à observação de alguns fatos que merecem relevância.

Nota-se que os primeiros trabalhos datam da década de 60 e basicamente foram realizados em reatores aeróbios. Estes trabalhos preocupam-se em verificar a possibilidade de tratamento biológico destes resíduos assim como, com a identificação de populações microbianas intervenientes no processo.

A partir do final da década de 70 e início da de 80, verifica-se uma crescente utilização dos processos anaeróbios, provavelmente devida à vantagem que se atribui a estes processos de serem geradores de energia.

Estes trabalhos buscam fundamentalmente a compreensão do processo anaeróbio para o tratamento da manipueira, estudando a estabilidade do processo e buscando soluções para a notada instabilidade no desenvolvimento do processo de tratamento.

*Pode-se afirmar que atualmente o processo anaeróbio se constitui na forma mais corrente de tratamento do resíduo líquido da industrialização da mandioca.*

*Nos parágrafos a seguir são resumidos alguns trabalhos publicados sobre tratamento anaeróbio da manipueira.*

*Motta (1985) estudou a utilização de resíduos de indústria de farinha de mandioca em digestão anaeróbia. Manipueira e casca de mandioca foram misturados seguindo a seguinte proporção, respectivamente: 0:100; 50:50; 63:37; 100:0, e submetidos à digestão anaeróbia em reatores de mistura completa em batelada. O experimento foi conduzido a uma temperatura de 35°C, carga orgânica diária de 1,6 g SV/L de reator.dia. e TRH de 20 dias. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de manipueira na mistura de alimentação, elevou a alcalinidade e o pH do material em digestão, características essas usualmente desejáveis na digestão anaeróbia. As médias de conversão dos seis reatores variaram entre 0,43 e 0,65 L de gás por grama de sólidos voláteis adicionados na alimentação.*

*Os percentuais de redução de cianeto foram elevados, com valores máximos da ordem de 98%, ao mesmo tempo não foi notada inibição da digestão, ao nível dos parâmetros de acompanhamento adotados.*

*O autor obteve melhores índices de tratamento e produção de metano quando utilizou 63% de manipueira e 37% de cascas de mandioca ou 100% de manipueira. Os valores médios de redução de DQO foram entre 42 e 68%.*

*Motta & Cereda (1986) também analisaram a utilização da manipueira sob digestão anaeróbia. Utilizaram reator de bancada tipo mistura completa, com TRH de 20 dias. Como inóculo usaram lodo primário da estação de*

*Tratamento de esgoto da cidade de São Paulo. A manipueira utilizada para alimentação do reator não foi suplementada e a carga inicialmente prevista foi de 1,6 g SV por litro de reator.dia. A instabilidade do reator refletiu-se na queda do pH e alcalinidade; no acúmulo de ácidos voláteis quando o sistema operou com carga orgânica próxima da inicialmente prevista. Houve então a necessidade de redução da carga para 1,02 g SV por litro de reator.dia. O rendimento de gás foi da ordem de 0,82 L / g SV removido, com teor médio de 55% de CH<sub>4</sub>. O valor médio de redução de DQO foi de 68% e 54% para sólidos voláteis.*

*Motta et al. (1986) investigaram a utilização da casca de mandioca na digestão anaeróbia. A casca é formada por uma película corticéa - conjunto formado das peles gretadas de cor violácea e marrom, e outra bem aderida celulósica de aspecto pergamináceo - e a casca propriamente dita, de cor branca ou cremosa e muito quebradiça.*

*A cada tonelada de mandioca processada, 120 a 150 Kg de película corticéa, contendo aderida parte da casca que por falta de melhor utilização é amontoada no exterior da indústria.*

*Os autores alimentaram os reatores com uma mistura de casca triturada em água destilada, proporcionando uma carga orgânica média de 1,6 g SV por litro de reator dia. O pH da alimentação foi de 4,3. O tempo de retenção hidráulica foi de 20 dias e temperatura de 35°C.*

*Os resultados permitiram concluir que é possível o tratamento de casca de mandioca nas condições do ensaio. A eficiência de tratamento foi baixa, porém a conversão de sólidos voláteis a gás e metano foi elevada. O teor de lignina na casca prevê o limite da fração de sólidos voláteis que poderá ser degradada na digestão anaeróbia, o qual corresponde a 64,78%. A produção de gás foi de 0,43 L / g SV, com 54% de metano. A redução de cianeto livre foi da ordem de 85%.*

*Fernandes JR (1989) analisou a ocorrência de instabilidade e formas de seu controle na digestão anaeróbia de manipueira. O experimento foi conduzido em 6 reatores anaeróbios de mistura completa com 5 L de capacidade. Operando com temperatura de 35°C e regime de alimentação semi-contínuo. Os inóculos utilizados foram de 3 procedências distintas.*

*Após 10 semanas de operação foi observado desequilíbrio entre a taxa de produção de ácidos voláteis e seu consumo, evidenciado pela queda do pH, baixa produção de gás e alta concentração de ácidos voláteis.*

*Foi realizada a adição de micronutrientes , Ni, Co e Fe. As dosagens diárias utilizadas de 1,5 mL de Ni a 0,1%; 2,5 mL de Co a 0,1% e 0,25 mL de Fe a 0,5N não foram efetivas na diminuição da acidez volátil, chegando a provocar queda na eficiência da produção de gás.*

*Os resultados obtidos mostraram que esta instabilidade pode ser parcialmente controlada pela adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ao lodo sempre que o pH estiver abaixo de 6,5.*

*Bambu foi utilizado como recheio em um dos reatores, e os resultados mostraram que o uso deste suporte físico atenuou as quedas bruscas nos valores de pH do sistema.*

*Fernandes JR & Cereda (1990) buscando meios de controlar a instabilidade da digestão anaeróbia da manipueira em reator de mistura completa, avaliaram os efeitos da neutralização do substrato por adição direta de agentes alcalinizantes. Foram utilizados 3 reatores de 5 L, carga orgânica de 0,74 g SV por litro de reator.dia, TRH de 33 dias e temperatura de 35°C.*

*O pH da manipueira de alimentação era corrigido com adição de NaOH ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  até o valor 7. As alimentações foram efetuadas em*

regime semi-contínuo. Os reatores 1 e 2 receberam a alimentação neutralizada com  $\text{Ca(OH)}_2$  e o reator 3 neutralizado com  $\text{NaOH}$ .

Em todos os três reatores a resposta à correção de pH da alimentação com  $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{NaOH}$  foi temporária, ocorrendo uma queda da capacidade tamponante, seguida da ascensão do valor da acidez volátil. Como efeito do aumento da acidez, percebeu-se uma queda no valor de pH do lodo do reator, chegando a valores entre 4,0 e 5,0.

O uso de agentes alcalinizantes na neutralização de pH da alimentação, não promoveu o controle permanente da instabilidade do reator de mistura completa.

Fernandes JR & Cereda (1990a) analisaram a influência do suporte físico para o controle da instabilidade da digestão anaeróbia da manipueira. O trabalho foi conduzido em reator de mistura completa com capacidade de 5 L. A carga orgânica aplicada foi de 0,74 g SV por litro de reator.dia, TRH 33 dias e temperatura de 35°C. Após um período de 460 dias de operação apresentando fortes evidências de instabilidade, fez-se a adição de fragmentos de bambu, como suporte físico. Os resultados obtidos mostraram que o uso deste, no reator, funcionou como amortizador da queda de pH, proporcionando maior taxa de conversão de sólidos em gás, resultando em geral, numa melhor performance do reator.

Fernandes JR & Cereda (1990b) estudaram meios de controlar a instabilidade causada pela tendência de acúmulo de ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia da manipueira.

Os autores utilizaram reatores de mistura completa de 5 L de capacidade, uma carga orgânica de 0,74 g SV por litro de reator.dia, TRH de 33 dias e temperatura de 35°C. Foram utilizados 2 tipos de inóculos, no reator 1 lodo proveniente da lagoa de estabilização anaeróbia para

*tratamento de manipueira, e no reator 2 como inóculo foi utilizado lodo de esgoto digerido.*

*O trabalho teve como objetivo, buscar a estabilidade da digestão anaeróbia da manipueira, promovendo a neutralização direta do lodo com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sempre que o material em digestão apresentava um valor de pH abaixo de 6,5.*

*Os resultados mostraram que a neutralização do lodo corrige a instabilidade dos reatores alimentados com manipueira, porém não de forma permanente. Houve uma temporária e discreta estabilidade do sistema.*

## **2.5 Processo Anaeróbio com Separação Física das Fases**

*O processo de digestão anaeróbia é composto essencialmente por dois grupos de bactérias, as que consomem matéria orgânica e produzem ácidos, bactérias acidogênicas; e as que consomem os ácidos formados e os transformam em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , bactérias metanogênicas.*

*Desafortunadamente estes dois grupos de organismos diferem largamente com respeito a fisiologia, requerimentos nutricionais, características de crescimento e metabolismo e sensibilidade às variações do meio (Pohland e Ghosh, 1971).*

*Projetos tradicionais de tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos têm realizado a coexistência destes dois grupos de organismos em um mesmo meio químico e físico. Tais práticas causam por vezes decréscimo da eficiência e até mesmo colapso do processo.*

*Reconhecendo as diferenças entre os grupos formadores de ácidos e metano, Pohland e Ghosh (1971) propuseram a separação destes dois*

*grupos, podendo realizar assim, a otimização de ambos os grupos, controlar a carga de substrato para cada um deles e promover a reabilitação do processo aumentando sua eficiência.*

*Os benefícios da separação de fases têm sido reconhecidos desde 1958 por Babbitt e Baumann que sugeriram que os efeitos inibidores dos produtos intermediários produzidos durante os estágios da digestão, poderiam ser minimizados submetendo o sistema à separação em duas fases (Pohland e Ghosh, 1971).*

*O processo anaeróbio em sistema de duas fases consiste de dois reatores em série, completamente homogeneizados. As condições do meio do 1º reator irão ser controladas para promover o crescimento e proliferação das bactérias acidogênicas, enquanto o 2º reator irá receber os produtos formados a partir do 1º e ser projetado para operar sob condições ótimas de desenvolvimento das bactérias formadoras de metano (Pohland e Ghosh, 1971).*

*O autores sugeriram que como os ácidos são produtos da primeira fase, um controle de pH na segunda etapa pode ser necessário quando a capacidade de tamponamento do reator metanogênico tiver se esgotado. Tal controle no reator pode ser realizado pela neutralização externa do afluente ou pelo reciclo do efluente deste reator.*

*O sucesso na aplicação do sistema de 2 fases depende da praticabilidade do processo de separação e manutenção das culturas dominantes de bactérias acidogênicas e metanogênicas em dois reatores separados. Isto pode ser alcançado pelo desempenho do controle cinético sobre cada fase através do ajuste operacional das taxas de diluição e razão de reciclo (Pohland e Ghosh, 1971).*

Os parágrafos a seguir apresentam resumos de trabalhos publicados sobre tratamento anaeróbio com separação de fases. Pode-se notar que poucos trabalhos utilizaram o resíduo da industrialização da mandioca e destes, nenhum operou com processo contínuo.

Ghosh e Klass (1978) realizaram estudos da digestão anaeróbia da glicose, celulose, esgoto doméstico e substrato contendo ácido acético.

Primeiramente fizeram uma avaliação da performance da digestão da glicose em sistema de fase única. A conversão da glicose se deu sob fermentação em batelada a uma temperatura de 35°C e concentração de 400 mg/L. Os resultados mostraram que praticamente 100% da glicose adicionada foi assimilada durante as 30 primeiras horas da digestão. O gás desenvolvido durante esta assimilação continha cerca de 70% de CO<sub>2</sub>. Esta taxa de produção de gás levou aos autores concluir que a taxa de metabolização da glicose por organismos não metanogênicos é muito maior que a taxa de utilização dos produtos finais, pelas bactérias metanogênicas. Destas observações, os autores concluíram que a digestão da glicose ocorre preferencialmente em 2 etapas distintas.

Foi realizada uma comparação das constantes cinéticas em condições mesofílicas para a fermentação ácida da glicose, lodo de esgoto doméstico, celulose e fermentação metanogênica do substrato contendo ácido acético. Comparando as constantes de reações, os autores concluíram que a fermentação dos ácidos voláteis é claramente a etapa limitante na digestão da glicose, do lodo de esgoto e da celulose. O mais importante é que os dados revelam uma larga diferença na taxa de crescimento e no tempo de geração das culturas metanogênicas e não-metanogênicas. Isto sugere que a otimização da digestão destes substratos pode ser conseguida por separação das culturas de bactérias acidogênicas e metanogênicas.

Os autores também realizaram a digestão em 2 fases do lodo de esgoto proveniente da cidade de Chicago, para avaliar a performance dos digestores ácidos e metânicos, separadamente. O sistema foi operado a 37°C, e o TRH dos reatores acidogênico e metanogênico foram respectivamente 0,5 a 1,0 e 6,5 dias.

Os dados obtidos revelaram principalmente que os percentuais de redução dos sólidos voláteis, o volume de gás produzido com as percentagens de metano e a concentração da acidez volátil no efluente, se apresentaram de forma mais satisfatória que os resultados obtidos com biodigestores convencionais de TRH de 14 dias ou mais.

As conclusões diante dos resultados do experimento, segundo os autores foram:

- a otimização das reações metânicas e não metânicas podem ser realizadas apenas pela separação das fases.

- para a glicose, o TRH, com máxima conversão de substrato, nos digestores ácidos e metanogênico foram respectivamente 4 horas e 4 dias.

- os TRH significativamente maiores de 1 a 2 e 5 a 8 dias foram indicados para a digestão ácida e metanogênica da celulose e do lodo de esgoto.

Perante os resultados obtidos, os autores admitem que o principal objetivo do sistema anaeróbio em 2 fases é obter a máxima taxa de conversão do substrato por volume de digestor, em função da vazão de alimentação e do tempo de retenção hidráulica. Da comparação dos resultados obtidos entre plantas de biodigestores tradicionais e unidades de biodigestores em sistema de 2 fases, indicam que este último produz mais de 80% de metano que o primeiro, apesar do volume total do digestor ser

apenas 35% do biodigestor tradicional. Claramente, o modelo de operação em sistemas de 2 fases pode resultar numa grande economia de capital e custos de operação.

Cohen et al (1979) trabalharam com sistema de digestão anaeróbia em 2 fases, utilizando como substrato glicose a 1%.

O reator ácido de 400 mL de capacidade foi operado a 30°C, pH 6,0 e completamente homogeneizado por um agitador mecânico. O tempo de retenção líquida e sólida foi de 10 Horas.

Os pequenos tempos de retenção e baixos valores de pH foram designados para prevenir o crescimento de bactérias metanogênicas.

O reator ácido foi inoculado com lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgoto da cidade de Amsterdam. O efluente deste reator era armazenado em um recipiente de estocagem com 1L de capacidade e mantido a 8°C.

Este efluente alimentava o reator de fluxo ascendente metanogênico, com 4 L de capacidade, mantido a 30°C, pH 7,8 e TRH 100 horas. Este reator foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente de um fermentador metânico de esgoto doméstico.

No reator ácido, os autores observaram a completa acidificação da glicose, com formação de ácidos voláteis, etanol e quantidades equimolares de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Glicose não foi detectada no efluente deste reator, e na mistura gasosa produzida a partir dele, não foi observado metano. Ficou então claro que a fermentação ácida da glicose foi completa e bem separada da fase metanogênica.

O reator metanogênico apresentou uma eficiência de redução em termos de DTO de 98%.

Os autores sugerem ainda que a carga máxima expressa em g DQO/g matéria orgânica.dia para um reator metânico em processo de 2 fases, pode ser bem maior que a carga máxima usada em afluente de processo convencional de fase única. Para o experimento em questão, a carga máxima de 1,25 g DQO/g matéria orgânica.dia em termos de ácidos voláteis, pode ser alcançada no processo de 2 estágios. Ao passo que 0,338 g DQO/g matéria orgânica.dia foi a carga máxima possível em processo de fase única, sob condições similares, com solução de glicose como substrato.

Cereda et al. (1986) analisaram a fase acidogênica da fermentação anaeróbia de uma suspensão concentrada de fécula de batata, com intuito de explorar as condições em que se poderia realizar o tratamento de metanização da manipueira.

O fermentador com 14 L de capacidade era alimentado com afluente com 10-15 g DQO/L, mantido a 35°C, pH entre 5,8 e 6,0 e dotado de um agitador de 100 rpm. Foi utilizado como inóculo o líquido obtido da fermentação natural de fécula de mandioca.

Os resultados indicaram que as velocidades médias de acidificação para ciclos fermentativos de 5 dias de duração variaram entre 0,68 g a no máximo 1,81 g DQO por litro de reator dia.

O gás produzido era uma mistura de 90% de hidrogênio com o restante de CO<sub>2</sub>. A velocidade média de geração desta mistura gasosa foi muito variável; o valor máximo atingido foi de 0,27 L por litro de reator dia, em experimento com 4,5 dias de duração.

Hanaki et al. (1987) avaliaram o efeito do pH e TRH na digestão anaeróbia em sistemas de 2 fases na degradação de substâncias complexas, sendo utilizados experimentos contínuos e em batelada.

O experimento contínuo foi desenvolvido para analisar a degradabilidade da substância complexa na fase acidogênica da digestão anaeróbia do sistema de 2 fases. O reator acidogênico com 3 L de capacidade foi mantido a 37°C e homogeneizado por um agitador magnético.

A substância complexa do leite consistia de proteína, carboidrato e lipídios, com DQO de 4.600 mg/L. Foi suplementada com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  com uma razão de DQO:N:P de 146:8,7:1.

Foram realizados 2 séries de experimentos. Um com pH fixo no valor de 6,0 e com TRH variando de 6 a 30 horas. No outro experimento, o TRH era fixo em 18 horas e o pH diminuía de 7 a 3,6.

O experimento em batelada, realizando a degradação direta do substrato complexo, foi realizado para estimar o efeito da separação de fases na produção de metano.

Hanaki et al. (1987) verificaram que o carboidrato do leite foi facilmente convertido e basicamente o responsável pela conversão da DQO a ácidos voláteis no reator acidogênico. O TRH de 6 horas foi satisfatório para quase completa degradação do substrato complexo quando o valor do pH estava mantido em 6,0. Esta percentagem de degradação caiu apenas quando o pH foi menor que 4,5 em TRH igual a 18 horas. Valores menores de pH e TRH levaram a uma produção maior de n-butirato ao invés de propionato.

Não houve evidências satisfatórias com relação a separação das fases para produção de metano a partir do carboidrato. Entretanto, a metanogênese pode ser realçada controlando a distribuição dos produtos no reator acidogênico.

*A acidogênese da proteína na digestão direta da albumina, requereu um tempo de 5 dias, o qual é maior que o TRH do reator acidogênico ordinário. Os autores concluíram que apesar da albumina não apresentar total resistência à degradação anaeróbia, a degradação completa da albumina não pode ser esperada no reator acidogênico, e há pequena vantagens na separação de fases para a degradação da proteína.*

*Hanaki et al. (1987) quase não observaram degradação de lipídios no reator acidogênico, entretanto a separação das fases diminuiu o efeito inibidor dos ácidos voláteis sobre a metanogênese.*

*Fathepure (1987) avaliou o efeito da adição de Fe, traços de metal e pesticidas no crescimento e produção de CH<sub>4</sub> pelas Methanothrix soehngenii VNBf.*

*Foi utilizado como meio de cultura acetato, numa concentração de 50 mM como única fonte de energia e carbono.*

*Os experimentos foram realizados em tubos de 25 mL de capacidade, com pH ajustado para 7,0 e incubados sob uma temperatura de 35°C.*

*O autor observou que a adição de 0,1 mM de Fe foi necessária para a completa conversão do acetato a metano. Adições de Fe em menores concentrações, como 0,01 mM ainda causaram aumento significativo na produção de CH<sub>4</sub>.*

*O efeito da adição de Co, Ni e Mo em concentrações de 2 mM produziram 64, 41 e 17% respectivamente, mais CH<sub>4</sub> que meios de cultura com ausência destes elementos. Em meios cuja concentração destes elementos foram maiores de 5 mM resultou em decréscimo da produção de metano, devido ao efeito tóxico desses elementos em elevadas concentrações.*

*A adição de pesticida após 5 dias de inoculação do meio, com 40 mM de CH<sub>4</sub> já produzidos, resultou numa completa inibição da atividade das bactérias metanogênicas. Porém a adição de pesticida na fase de crescimento exponencial das células, no início da inoculação, resultou em uma menor inibição da atividade bacteriana. O autor defende a idéia de que este decréscimo da inibição da atividade pode ser por causa da grande população celular e do elevado grau de resistência dos organismos presentes na fase exponencial do crescimento microbiano.*

*Cereda et al. (1990) simularam a composição da manipueira, através de uma suspensão de amido de batata e sais minerais, e por meio da digestão anaeróbia com separação de fases, avaliaram a fase metanogênica sob a influência da adição de CN<sup>-</sup>.*

*O reator de leito fixo com 6,5 L foi mantido a 32 e 33°C. O inóculo utilizado foi esterco bovino previamente digerido. O recheio utilizado foi anéis de plástico de PVC rígido de 3 X 2 cm.*

*O substrato previamente fermentado, diluído a valores de DQO ao redor de 5 g/L, com pH ajustado a 7,0, era alimentado ao reator com TRH variando entre 3 a 4 dias.*

*Após alcançada a estabilidade do reator, obtiveram cerca de 85% de redução de DQO, com um TRH médio de 3,5 dias. A produção de metano foi de 0,43 L/g DQO removida, o que representa 60% do valor teórico. O teor mínimo de metano no gás foi de 92%, valor bastante superior ao da literatura.*

*Com o objetivo de avaliar o efeito do íon cianeto na fase metanogênica, como tentativa de explorar os resultados para o tratamento da manipueira, os autores realizaram adição de 50 ppm de cianeto de sódio ao substrato. O reator sofreu paralisação imediata da produção de gás.*

*Apesar desta paralisação, os resultados das análises de cultivo dos microrganismos evidenciaram que os mesmos estavam apenas inibidos. A contagem efetuada antes e após a adição de CN<sup>-</sup> mostraram uma redução geral de cerca de 10%.*

*Cereda et al. (1990) concluíram que a microflora do reator não se encontrava adaptada ao cianeto, como ocorre aos microrganismos desenvolvidos na presença de manipueira. Fato é que o cianeto na forma de NaCN tem um comportamento diferente do glicosídeo cianogênico da mandioca.*

*Os autores ao compararem seus resultados menos satisfatórios com os obtidos por outros autores que trabalharam com a manipueira e obtiveram teores médios de redução de cianeto da ordem de 98%, concluíram que a hidrólise do glicosídeo cianogênico da mandioca ocorre mais lentamente; permitindo uma melhor adaptação do microrganismo presente no inóculo ao cianeto presente no substrato.*

*Lacerda (1991) realizou estudos cinéticos da fase metanogênica do processo de tratamento anaeróbio da manipueira.*

*A manipueira proveniente do processo de fabricação de farinha era fermentada em batelada, empregando-se recipiente plástico de 200 L. O pH da fase acidogênica era mantido na faixa de 5,5 a 6,0 pela adição de NaOH.*

*O inóculo da fase acidogênica foi 10% de manipueira previamente fermentada, microrganismos naturais do próprio resíduo.*

*Para a fase metanogênica foi utilizado um reator de PVC de leito fixo, preenchido com anéis de PVC rígido, com 11 L de capacidade e mantido a uma temperatura de 32°C. A fase metanogênica transcorreu de forma contínua com TRH variando de 5, 4, 3 e 2 dias.*

O substrato empregado no reator de leito fixo foi o produto obtido da fermentação acidogênica da manipueira, diluída com água destilada até a carga desejada e corrigida com soluções de sais. O inóculo utilizado para este reator foi esterco bovino diluído e aclimatado ao substrato.

O autor constatou que o Modelo de Contois, modificado por Chen & Hashimoto, é aplicável ao tratamento da manipueira por digestão anaeróbia.

Através de análises dos dados experimentais, o autor verificou que a redução de DQO foi maior em TRH mais longas, enquanto que a produção de gás diminuiu e o teor de metano diminuiu com o emprego de TRH menores.

A eficiência do tratamento aumentou com TRH maiores, e através da cinética, o autor obteve a eficiência máxima de 80% com TRH de 3 dias.

Outra verificação do autor foi que a redução de cianeto foi maior em TRH mais longas, obtendo 37,5% de redução para um TRH de 3 dias. Com esse mesmo TRH, Lacerda obteve uma produção de 0,68 L gás/g DQO removida com 75,5% de metano.

Corbellini (1994) realizou estudos nos quais comparou as performances de sistemas anaeróbios. Um dos sistemas, tipo fase única com reator de manta de lodo, e outro, sistema anaeróbio dividido em 2 fases.

O sistema de duas fases era constituído de um reator acidogênico com capacidade de 2,5 L e homogeneizado por um agitador magnético. Um decantador para separar o lodo do efluente, seguido do reator metanogênico, com 10 L de capacidade, provido de um selo hídrico.

O sistema de fase única com 10 L de capacidade era um reator de manta de lodo, idêntico ao reator metanogênico do sistema de 2 fases.

O substrato sintético da alimentação era a base de glicose e com uma DQO de 5 g/L.

Os 2 sistemas anaeróbios foram alimentados continuamente. Sendo que o reator metanogênico do sistema de 2 fases e o reator do sistema de fase única, apresentavam os efluentes recirculados, até a fase de estabilização. O inóculo utilizado nos 2 sistemas foi proveniente do biodigestor para tratamento de esgoto doméstico da SABESP.

A operação dos reatores de cada sistema foi definida a partir do aumento da carga orgânica com a conseqüente redução do tempo de retenção hidráulica dos reatores.

Para melhor discussão dos resultados foram denominados reator 1 e 2 os reatores acidogênico e metanogênico, respectivamente, do sistema de 2 fases. E reator 3, do sistema de fase única.

A carga orgânica volumétrica aplicada no início do experimento foi de 0,5 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia. A concentração do substrato de alimentação dos reatores foi 5 g/L. O reator 3 iniciou com carga 2 g/L, devido a sua instabilidade.

Os resultados levaram ao autor concluir que:

O reator 3 apresentou melhor eficiência de remoção de DQO que o reator 2, para cargas orgânicas baixas. Porém, o aumento da carga aplicada afetou negativamente e gradativamente o desenvolvimento do reator 3; o reator 2 apresentou melhor desempenho quando operado a 5,2 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia.

O fraco desempenho do reator do sistema de fase única pode ser atribuído ao crescimento excessivo de lodo acidogênico, quando aplicada cargas orgânicas elevadas, enquanto que o fraco desempenho do reator 2, quando submetido a cargas baixas, pode ser atribuído à pequena

*quantidade de lodo metanogênico presente no interior do reator nas fases iniciais de operação.*

*Com relação à produção e composição dos gases, o reator 2 apresentou melhor desempenho quando operado sob cargas orgânicas elevadas. Observaram sua superioridade a partir da carga orgânica aplicada de 3,5 Kg DQO/m<sup>3</sup>.dia, em relação à quantidade de metano produzido.*

*O efluente do reator 2 apresentou maiores valores para a concentração de ácidos voláteis, com decréscimo quando operado a cargas elevadas. O reator 3 apresentou produção de ácidos durante o período de operação com maiores valores para altas cargas orgânicas aplicadas.*

*A adoção do procedimento de partida com recirculação total do efluente, mantendo-se constante a vazão de bombeamento e aumentando-se gradativamente a carga orgânica aplicada através do aumento de volume do despejo aplicado diariamente aos reatores, não mostrou ser vantajoso na seleção de biomassa dos reatores, nas condições em que os mesmos foram operados.*

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

## CAPÍTULO 3

### MATÉRIAS E MÉTODOS

#### 3.1 - Substrato

*Utilizou-se como substrato efluente real, proveniente de uma indústria, como fonte de carbono. O uso de meios naturais é mais adequado nas pesquisas, pois leva ao laboratório as condições reais do efluente na saída das indústrias. Obtendo assim, resultados mais próximos da realidade.*

*O efluente real utilizado como fonte de carbono foi a manipueira, proveniente de uma indústria de farinha e fécula de mandioca, INDEMIL, localizada no distrito de Formosa, município de Paranavaí, região Noroeste do Paraná.*

*A manipueira coletada na INDEMIL era devidamente armazenada em refrigeradores sob uma temperatura de  $-4^{\circ}\text{C}$ . A coleta da manipueira era feita em galões de plásticos de 20 L de capacidade. Após sua chegada ao laboratório, os galões eram deixados em repouso para decantação da areia e outros materiais indesejáveis, ficando apenas a matéria orgânica em suspensão e solubilizada. Após 24 horas, o sobrenadante da manipueira era filtrado através de um filtro de pano (tipo saco), para a retirada de possíveis cascas da mandioca.*

*Concluída as fases de decantação e filtração, a manipueira era então coletada para procedimentos analíticos de caracterização e após, devidamente engarrafada em recipientes plástico com 2 L de capacidade. Os recipientes eram armazenados sob refrigeração à temperatura de -4°C. A refrigeração sob esta temperatura e em pequenos volumes fez-se necessária para garantir que as características da manipueira não seriam significativamente alteradas e para que só houvesse o descongelamento da manipueira que iria ser utilizada no preparo da alimentação.*

*Para o preparo do afluente de alimentação diário, a manipueira era retirada do congelador 24 horas antes do seu uso, e colocada em refrigeração à temperatura de 5°C, para descongelamento gradual. A manipueira concentrada era diluída com água destilada, para que não houvesse alteração na composição do efluente. A concentração do afluente foi 3.000, 4.500 e 6.000 mg DQO/L.*

*O reservatório contendo o afluente final de alimentação dos reatores era mantido sob refrigeração, para não haver preocupação quanto à ação de microrganismos presentes no ar que poderiam ocasionar uma eventual perda, ou alteração significativa da fonte de carbono.*

### **3.2. Inóculo**

*Foram caracterizados três tipos de lodo, de origem distintas, para posterior avaliação do melhor perfil para inoculação dos reatores. Um lodo foi proveniente do Reator Anaeróbio de Leito Fixo, da Estação de Tratamento de Esgoto da cidade de Maringá, SANEPAR. O segundo lodo foi originário das lagoas de estabilização de efluentes da INDEMIL, indústria de farinha e fécula de mandioca, situada em Paranavaí, onde foi coletada a*

manipueira de trabalho. O último lodo foi o Fluido Ruminal, cedido pelo Frigorífico Central de Maringá.

Após a chegada de cada lodo, foi realizada sua caracterização através das seguintes análises: umidade(%), sólidos totais (%MS), sólidos voláteis (%MS), cinzas (%MS), pH, alcalinidade (mg/L), acidez volátil (mg/L), relação AV/AL, carbono (%MU), nitrogênio (%MU), fósforo (%MU) e relações C/N e C/P.

Com os resultados obtidos das análises de caracterização dos três lodos, foi selecionado o que melhor se adequaria às necessidades do processo anaeróbio. O lodo escolhido foi devidamente acondicionado em galão plástico, tampado, e deixado dentro do reservatório por aproximadamente 15 dias, para adquirir características anaeróbias. Foi acompanhado diariamente o valor do pH.

### **3.3. Aclimação do lodo**

O lodo selecionado para aclimação dos dois reatores foi o proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SANEPAR da cidade de Maringá, Paraná. Antes de ser aclimatado, foi feita a retida de sólidos grosseiros, principalmente material não orgânico, para não haver problemas de entupimento nas bombas peristálticas e interferência no processo de tratamento.

#### **3.3.1 - Aclimação do Lodo à Manipueira de Alimentação**

A fase de aclimação do inóculo à manipueira de alimentação foi realizada simultaneamente à inoculação do mesmo ao reator acidogênico.

*Assim, adicionou-se inicialmente ao reator 4,0 litros de lodo e um litro de manipueira com uma DQO de 450 mg / L , 15 % da DQO final desejada. A cada período de dois TRH, neste caso dois dias, retirava-se um litro do sobrenadante e adicionava-se outro litro de manipueira com a DQO acrescida de mais 15 % em relação à concentração de alimentação desejada.*

*Este procedimento repetiu-se até se alcançar a DQO de entrada de 3000 mg / L . Em seguida, a cada dois TRH aumentava-se em um litro o volume de sobrenadante retirado e de manipueira adicionada, até ser alcançada a alimentação diária de 5 litros. A partir de então o reator passou a ser operado em regime contínuo.*

### **3.3.2 - Aclimação do Lodo à Manipueira Fermentada**

*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.*

*A aclimação do lodo à manipueira fermentada foi realizada fora do reator metanogênico. Em um recipiente plástico com 10 litros de capacidade, adicionou-se 9 litros do lodo. Após um TRH, no caso quatro dias, foi feita a retirada do sobrenadante e adicionado o mesmo volume de manipueira fermentada. A cada TRH este procedimento era repetido, até se chegar à adição de 5 litros de manipueira fermentada.*

*Concluída a aclimação, procedeu-se a inoculação do lodo aclimatado ao reator metanogênico. Após o preenchimento de 50 % do volume do reator com o material de enchimento, adicionou-se 7 litros do lodo aclimatado, ficando o reator com um volume útil de 14 litros. A partir de*

então, foi estabelecido o regime contínuo do processo anaeróbio em sistema de 2 fases.

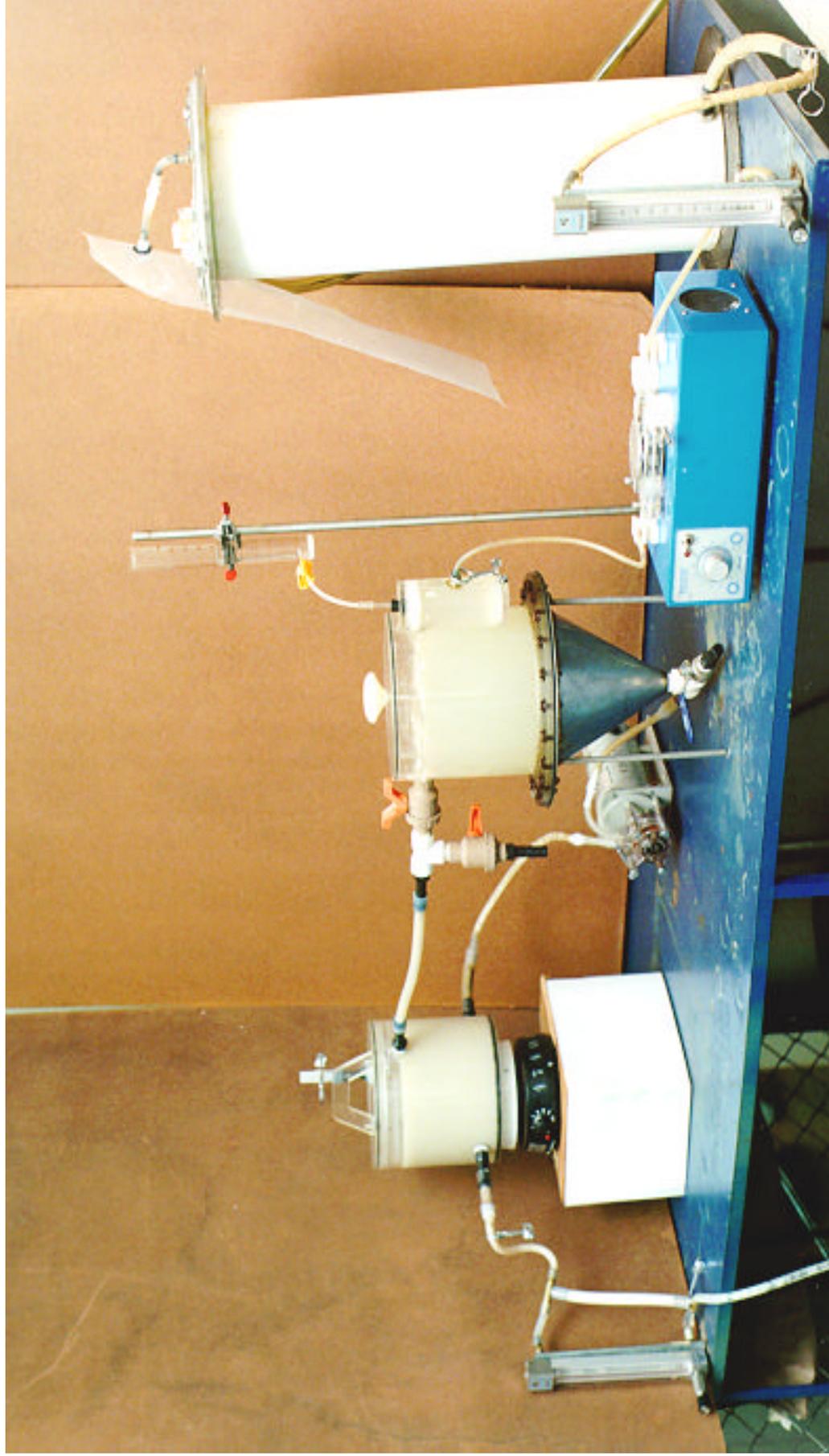
### **3.4 - Instalação Experimental**

*A instalação experimental do processo anaeróbio em sistema de 2 fases utilizada no presente trabalho era composta de 2 reatores e 1 decantador, como exibido na Figura 3.4.1. Da esquerda para a direita tem-se: o reator acidogênico de acrílico com 5 L de capacidade, em seguida o decantador com a parte superior de acrílico e depois o reator metanogênico de PVC com 20 L de capacidade.*

#### **3.4.1 - Reator Acidogênico**

*Este reator constituído por um cilindro de acrílico com 20 cm de diâmetro e capacidade de 5 L, é hermeticamente fechado por uma tampa de mesmo material e provido de um dispositivo para coleta de gás.*

*O reator, tipo mistura completa, era mantido sob temperatura ambiente e pH de 5,0 a 5,5 e operado com tempo de retenção hidráulica de 1 dia. A manta de lodo nele formado era homogeneizado e colocada em suspensão por um agitador magnético.*



**Figura 3.4.1** - Instalação experimental do processo de tratamento anaeróbio em sistema de duas fases.

A alimentação do reator era feita com manipueira “in natura” devidamente diluída com água destilada. Esta, recentemente preparada era conservada em recipiente de estocagem plástico à temperatura de 4°C. A manipueira de alimentação era bombeada para o reator através de uma bomba peristáltica Masterflex L/S e a vazão era medida através de um rotâmetro.

Os valores de pH desejados para operação do reator eram alcançados pela adição de NaHCO<sub>3</sub> 1N.

### **3.4.2 - Decantador**

O efluente de saída do reator acidogênico passava por um decantador intermediário, onde se operava a recuperação dos 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 20 cm, tendo o cone de sedimentação constituído 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 hermeticamente fechado por uma tampa também de acrílico. Acoplado ao decantador, encontrava-se um pequeno reservatório cilíndrico de acrílico, por onde o efluente passava para alimentar o reator metanogênico. Neste reservatório eram feitas adições de

*solução de NaOH 0,5N para correção de pH do afluente do reator metanogênico.*

### **3.4.3 - Reator metanogênico**

*O reator metanogênico do tipo fluxo ascendente, era constituído de uma coluna de PVC com 20 cm de diâmetro e 64 cm de altura. O reator era do tipo híbrido e como material de enchimento foi utilizado fragmentos de bambu seco e rígido, com tamanho de aproximadamente 2 X 2 cm, ocupando 50% do volume total do reator.*

*O pH do reator era mantido entre 7,0 a 7,5 com adição de NaOH 0,5N na corrente de alimentação e o reator operava sob temperatura ambiente. O reator operou com um tempo de retenção hidráulica de 4 dias.*

*O reator era hermeticamente fechado por duas flanges de acrílico. A fixação destas partes entre si era feita com 12 parafusos e entre as flanges foi colocado massa de calafetar, para garantir o isolamento do interior do reator. Na flange superior encontrava-se um dispositivo de coleta do biogás.*

#### **3.4.3.a - Material de enchimento**

*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).*

*A fim de evitar perdas de material biológico que podem ser arrastados na saída do efluente e como forma de controlar a instabilidade do reator, evitando quedas bruscas de pH dentre outros motivos, foi utilizado suporte físico no leito do reator metanogênico.*

*O primeiro suporte escolhido como recheio do reator metanogênico foi pedaços de PVC rígido de 2 X 2 cm. Este material sofreu um tratamento de superfície com ácido nítrico, com o intuito de promover características de rugosidade, compatíveis com a aderência e desenvolvimento do biofilme.*

*O comportamento do reator com recheio de PVC não foi satisfatório. Houve um grande arraste de material biológico à saída do efluente, e os parâmetros de acompanhamento e controle do reator indicavam que não estava havendo a fermentação metânica dos ácidos voláteis. Ficando assim caracterizado a não aderência e atividade da flora microbiana.*

*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.*

### **3.5 - Acompanhamento, Controle e Operação do Regime Contínuo**

*O estabelecimento do regime contínuo do processo anaeróbio em sistema de duas fases deu-se após concluídas aclimações e inoculações dos reatores acidogênico e metanogênico. O 1º reator era alimentado com uma manipueira de concentração inicial 3.000 mg DQO/L, e o efluente deste, após passar pelo decantador, servia como afluente do 2º reator.*

A operação e o controle dos dois reatores e do sistema anaeróbio, alimentados em contínuo foram feitas através de um conjunto de parâmetros e cálculos de eficiência de redução de AV, DQO e CN livre.

As análises de acompanhamento da alimentação, manipueira fermentada e efluente tratado foram: pH, DQO, acidez volátil, alcalinidade e cianeto livre. O gás produzido no reator metanogênico era analisado segundo percentual de composição da mistura gasosa.

A Tabela 3.3.1 sumariza o acompanhamento analítico dos reatores e do sistema, indicando os parâmetros medidos e sua frequência.

**Tabela 3.3.1 - Acompanhamento analítico do processo**

Parâmetros	Alimentação	E. Fermentado	E. Tratado	Mistura Gasosa
pH	3 vezes/semana	3 vezes/semana	3 vezes/semana	
DQO	“	“	“	
Alcalinidade	“	“	“	
Acidez Volátil	“	“	“	
Cianeto Livre	“	“	“	
Composição do gás				3 vezes/semana

*E.Fermentado = Efluente fermentado da saída do decantador*

*E.Tratado = Efluente tratado da saída do reator metanogênico*

### **3.6 - Métodos analíticos utilizados no acompanhamento do processo e na caracterização dos inóculos, manipueira de trabalho e mistura gasosa.**

#### **- Umidade, Sólidos Totais e Sólidos Voláteis**

Os parâmetros foram determinados por secagem em estufa até peso constante, segundo metodologia descrita por Silva (1977). O procedimento experimental está apresentado no Anexo 1

#### **- pH**

Foi utilizado o potenciômetro da marca Orion modelo 520A, para determinação do pH segundo a metodologia de Silva (1977).

#### **- Acidez Volátil e Alcalinidade**

Foram determinadas por métodos titulométricos segundo metodologia descrita por Silva (1977). O procedimento experimental está apresentado no Anexo 2.

#### **- Demanda Química de Oxigênio**

A DQO foi determinada por Micro-Método, segundo metodologia descrita por Tavares (1992). O procedimento experimental está apresentado no Anexo 3.

**- Nitrogênio**

*Foi utilizado para determinação do nitrogênio o Método Micro-Kjeldahl segundo a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1984). O procedimento experimental está apresentado no Anexo 4.*

**- Carbono**

*Metodologia adaptada para determinação da percentagem de carbono em matéria úmida, segundo a metodologia descrita por Kiehl (1985). O procedimento experimental está apresentado no Anexo 5.*

**- Determinação da Composição do gás**

*Foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso com Detector de Condutividade Térmica, marca Varian Modelo 1420. O procedimento experimental está apresentado no Anexo 6.*

**- Fósforo**

*A determinação do fósforo foi realizada pelo Método Colorimétrico segundo metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1984). O procedimento experimental está apresentado no Anexo 7.*

### **- Cianeto Livre**

A determinação da concentração de cianeto livre foi realizada pelo método da Potenciometria Direta, utilizando eletrodo seletivo a cianeto, segundo a metodologia descrita por Marins (1991). O procedimento experimental está apresentado no Anexo 8.

### **- Sulfeto**

Foi determinado pelo Método Iodométrico, segundo metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 14<sup>o</sup> Ed. O procedimento está apresentado no Anexo 9.

### **- Ca, Cr, Zn e Fe**

Para determinação deste elementos foi por espectrofotometria de absorção atômica. O procedimento está apresentado no Anexo 10.

## **3.7 - Métodos de Cálculo de Eficiência**

A eficiência de redução da matéria orgânica foi calculada através do consumo de DQO, segundo a equação:

$$\text{Red DQO (\%)} = \frac{DQO_e - DQO_s}{DQO_e} \times 100$$

$DQO_e$  = DQO de alimentação, mg/L

$DQO_s$  = DQO de saída, mg/L

A eficiência de redução da concentração de cianeto livre, foi calculada através da equação:

$$\text{Red CN (\%)} = \frac{CN_e - CN_s}{CN_e} \times 100$$

$CN_e$  = concentração de cianeto de entrada, mg/L

$CN_s$  = concentração de cianeto de saída, mg/L

#### ***4. RESULTADOS E DISCUSSÃO***

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.1 - Caracterização da Matéria Prima**

*Os resultados médios obtidos da caracterização físico-química da manipueira utilizada no presente trabalho estão apresentados na Tabela 4.1.1 A composição da manipueira pode ser bastante variável dependendo do destino do processamento das raízes, da região de plantio da mandioca e principalmente do teor de matéria orgânica e glicosídeo cianogênico presente na raiz.*

*Os resultados obtidos das análises da manipueira prestam-se apenas para a caracterização do substrato utilizado no experimento, sem a pretensão de estabelecer um perfil de manipueira de indústrias de farinha de mandioca.*

*Lamo & Menezes (1979) na tentativa de estabelecer uma composição média das águas residuárias de uma fecularia, analisaram periodicamente o líquido, e os resultados obtidos exibiram limites amplos de variação, o que demonstra a dificuldade de se estabelecer um perfil de composição de tal resíduo.*

*Contudo, comparando os resultados encontrados na caracterização com os da literatura, verifica-se que alguns parâmetros determinados ficaram bem próximos aos obtidos por alguns autores, guardadas as devidas proporções, uma vez que as manipueiras provém de várias indústrias e a mandioca beneficiada de diferentes origens.*

**Tabela 4.1.1** - Características físico-químicas da manipueira utilizada no experimento.

Características	Concentrações
Umidade (% MU)	94,19
Sólidos totais (% MU)	5,81
Sólidos Voláteis (% MU)	5,08
Acidez Volátil (mg CH <sub>3</sub> COOH/L)	10.800,00
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	3.610,00
DQO média (mg/L)	92.000,00
pH	4,01
Carbono Orgânico (% MU)	3,21
CN livre (mg/L)	580,07
Fósforo (% MU)	0,17
Nitrogênio (% MU)	0,17
Sulfeto (mg/L)	21,50
Fe (mg/L)	106,00
Zn (mg/L)	5,00
Cr (mg/L)	1,40
Ca (mg/L)	60,00

MU = massa úmida

Dentre os valores dos parâmetros de caracterização da manipueira determinados que apresentaram alguma proximidade com os relatados pela literatura, destaca-se a DQO que variou de 86.420 a 97.650 mg / L, tendo um valor médio de 92.000 mg / L . Este valor elevado deve-se ao fato da manipueira de farinha constituir-se da própria água de constituição da raiz. Valor este que pode ser considerado próximo ao determinado por Fernandes JR (1989) em análise de caracterização de duas manipueiras

oriundas de farinheiras, para estudos da instabilidade da digestão anaeróbia em reator de mistura completa.

O autor determinou DQO de 84.000 e 51.000 mg / L para as manipueiras 1 e 2, respectivamente.

Motta (1985) e Cereda (1994) com manipueira de mesma origem determinaram respectivamente 32.700 e 6.365 mg / L, mostrando que a composição da mandioca e sua forma de processamento dão origem a manipueiras com DQO bem diferentes.

Anrian (1983) in Takahashi (1987) caracterizou a manipueira oriunda do processo de extração de fécula e determinou um valor de DQO de 6.153 mg / L . O processo, de extração de fécula utiliza água na extração e purificação do amido, originando uma manipueira mais diluída com valor de DQO mais baixo que o encontrado em farinheiras.

Lamo & Menezes (1979) em diversas análises determinaram valores de DQO que variaram de 6.280 a 51.200 mg / L .

O valor da concentração de acidez volátil de 10.800 mg de CH<sub>3</sub>COOH / L apresentou-se bem diferente dos valores encontrados por Fernandes JR (1989). Para a manipueira 1, com DQO mais próxima à utilizada no experimento, o valor foi de 3.792 mg / L. Esta diferença é resultado da facilidade com que ocorre a fermentação em resíduos ricos em carboidratos.

Motta (1985) determinou uma acidez volátil de 961 mg / L . Cereda (1994), uma AV de 2.703 mg / L , valor médio determinado em algumas amostras de manipueira de fábricas de farinha do Estado de São Paulo.

Outro parâmetro que apresentou alguma diferença com relação a literatura foi a concentração de cianeto livre. A manipueira em questão tinha

uma concentração de 580,07 mg CN / L, valor muito alto quando comparado aos determinados por outros autores.

Motta (1985) e Cereda (1994) determinaram valores próximos, 42,5 e 43,75 mg CN / L, respectivamente. Fernandes JR (1989) determinou 284 e 75,5 mg CN / L para as manipueiras 1 e 2. Souza (1982) in Fernandes JR (1989) fixa como inibidora uma concentração de CN acima de 40 ppm.

A concentração deste radical depende muito da concentração de glicosídeo cianogênico presente na raiz processada. A quantidade de cianeto é um parâmetro importante uma vez que na digestão anaeróbia, concentrações muito elevadas deste componente podem comprometer a atividade das bactérias pertinentes ao processo.

O valor da alcalinidade encontrado de 3.610 mg / L se aproxima apenas ao valor determinado por Fernandes JR (1989) para a manipueira 2, que foi 2.910 mg / L. Motta (1985) e Cereda (1994) encontraram 1.158 e 1.628 mg / L, respectivamente.

A manipueira analisada apresentou pH 4,0, valor idêntico ao determinado por Fernandes JR (1989) para a manipueira 1. Lamo & Menezes (1979) determinaram valores que variaram de 3,8 a 5,2. Motta (1985) e Cereda (1994) encontraram valores de pH igual a 4,1. Segundo Cereda et al. (1981) in Fernandes JR (1989) assim que a manipueira é gerada na prensa ela apresenta um pH de 3,27.

Considerando os erros experimentais decorrentes de leitura e equipamento utilizado, verifica-se que os valores de pH para todas as manipueiras comparadas estão na mesma faixa, sem grandes variações.

Os valores de umidade 94,14 % (MU), sólidos totais 5,81% (MU) e sólidos voláteis 5,08% (MU) determinados nas análises, assemelham-se

aos determinados por Motta (1985) e Cereda (1994). O primeiro autor determinou respectivamente 94,70% (MU), 5,30% (MU) e 3,96% (MU), enquanto o segundo 93,71% (MU), 6,28% (MU) e 5,2% (MU).

Os microrganismos presentes em tratamento biológicos, segundo diversos autores, necessitam de adequados teores de nitrogênio e fósforo prontamente disponíveis para o seu crescimento. Vieira & Souza (1981) propõem um valor para as relações C/N e C/P ótimos para o desenvolvimento da digestão anaeróbia, são eles 30 e 150, respectivamente.

Os valores para estas relações encontrados na manipueira utilizada no experimento foram C/P = 18,88 e C/N = 18,88, onde os percentuais de C, P e N foram respectivamente, 3,21% (MU), 0,17% (MU) e 0,17% (MU).

Os resultados determinados por Fernandes JR (1989) para a manipueira 1, Motta (1985) e Cereda (1994) para C/N e C/P foram respectivamente, 8,2 e 2,7; 65,47 e 16,86; 7,57 e 34,43.

Motta (1985) ressalta que o tratamento anaeróbio de resíduo de mandioca não foi ainda suficientemente estudado no Brasil ou em outros países e que de um modo geral utiliza-se em nível de comparação, resultados determinados em matérias primas muito diferentes, assim como utiliza-se relações C/N e C/P estabelecidas para outros resíduos.

Os valores das relações C/N e C/P determinados neste trabalho e em alguns encontrados na literatura mostram que tais relações são função direta da origem do resíduo industrial e que o tratamento biológico de tais resíduos pode exigir a suplementação de tais nutrientes, para que se opere o processo biológico com boa eficiência microbiana.

As concentrações de Fe, Zn, Cr e Ca determinadas neste trabalho são bem diferentes das encontradas na literatura, com exceção feita aos trabalhos de Fernandes JR (1989) e Cereda (1994) que encontraram para concentração de Zn valor em torno de 4,2 mg/L, bem próximo ao 5 mg/L determinados na manipueira utilizada neste trabalho. Provavelmente estas concentrações são função da mandioca beneficiada geradora do resíduo, ou mais especificamente do solo onde tais raízes foram cultivadas.

O trabalho em questão foi desenvolvido sem grandes suplementações nutricionais. A adição de P e Co ao sistema levou certa instabilidade ao reator metanogênico, sendo este comportamento revertido com a interrupção da adição dos nutrientes.

#### **4.2 - Caracterização do inóculo**

Foram selecionados três tipos de lodos de origem distintas para serem aclimatados ao efluente e depois utilizados na inoculação dos reatores. A Tabela 4.2.1 apresenta as características físico-químicas do Lodo INDEMIL - lodo coletado das lagoas de estabilização da INDEMIL; Lodo SANEPAR - lodo coletado da Estação de Tratamento de Esgoto da Cidade de Maringá; Fluido Ruminal, coletado no frigorífico central de Maringá .

Os teores de umidade 99,84%, sólidos totais 0,16% e sólidos voláteis 0,09% determinados na caracterização do lodo da lagoa de estabilização quando comparados aos determinados por Fernandes JR (1989) na caracterização de lodo proveniente de uma lagoa anaeróbia de estabilização, 98,2%, 1,78% e 0,53%, respectivamente, apresentam-se em concordância. Contudo, o lodo do presente trabalho demonstrou estar mais diluído que o utilizado pelo referido autor.

**Tabela 4.2.1 - Características físico-químicas do lodo de inoculação**

	<b>Lodo INDEMIL</b>	<b>Lodo SANEPAR</b>	<b>Fluido Ruminal</b>
Acidez Volátil (mg CH <sub>3</sub> COOH/L)	30	393	1449
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	862	603	2077
pH	7,7	6,52	7,04
Relação AV/AL	0,035	0,65	0,69
Carbono (%MU)	0,38	3,50	2,99
Fósforo (%MU)	0,009	0,53	0,40
Nitrogênio (%MU)	0,033	0,18	0,13
Relação C/P	42,22	6,60	7,47
Relação C/N	11,51	19,44	23,00
Umidade (%)	99,84	93,06	97,24
Sólidos Totais (%)	0,16	6,94	2,76
Sólidos Voláteis (%)	0,09	5,45	2,33

*MU = massa úmida*

O lodo das lagoas de estabilização da INDEMIL apresentou um percentual de carbono orgânico 0,38% e sólidos voláteis 0,09% muito baixo para ser utilizado como inoculo. Estes parâmetros dão uma idéia da quantidade de microrganismos presente na amostra e o potencial do seu desenvolvimento. O lodo apresentou ainda baixo percentual de nitrogênio e fósforo 0,033 e 0,009, respectivamente.

O único fator favorável à utilização deste lodo da INDEMIL foi a relação AV/AL de 0,035, pois segundo Vieira & Souza (1981) uma baixa acidez volátil, aliada a uma elevada alcalinidade indicam a boa qualidade do

*lodo para ser utilizado como inóculo. No entanto, acredita-se que somente este requisito não é suficiente para a escolha do inóculo.*

*Neste sentido a escolha ficou restrita entre o fluido ruminal e o lodo proveniente da SANEPAR, procurou-se então escolher o que contivesse maior concentração de microrganismos. Como o fluido ruminal apresentou um menor percentual de sólidos voláteis, 2,33%, e carbono orgânico, 2,99% quando comparado ao lodo da SANEPAR cujos valores são 5,45% e 3,5%, respectivamente, este foi o escolhido para a inoculação dos reatores acidogênico e metanogênico.*

*Os percentuais de umidade 93,06%, sólidos totais 6,94% e sólidos voláteis 5,45% do lodo da SANEPAR, mostraram-se em concordância com o inóculo caracterizado por Motta (1985), 93,24%, 6,76% e 5,11%, proveniente de fonte semelhante e não tão próximos aos determinados por Fernandes JR (1989) na caracterização do lodo primário coletado na estação de tratamento de esgoto da SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), 98,10%, 1,90% e 1,08%.*

*No tocante a relação AV/AL o valor determinado foi de 0,65 para o lodo da SANEPAR. Este valor não está dentro do intervalo de 0,1 a 0,3 sugerido por Silva (1977). Para valores acima de 0,3 até 0,4 certos autores prevêm condições de instabilidade na operação do biodigestor. No entanto, este requisito na previsão de um bom desenvolvimento de digestores anaeróbio é bastante questionável.*

*Tendo o lodo da SANEPAR apresentado uma relação AV/AL de 0,65 e sendo este utilizado no reator acidogênico, meio onde a concentração de acidez volátil será preferencialmente maior que a concentração de alcalinidade, este valor se enquadrará às condições de operação do reator acidogênico anaeróbio.*

*Para o reator metanogênico, meio onde é desejável uma baixa acidez volátil e elevada alcalinidade, justifica-se a aclimatação do lodo ao efluente em condições tais que sejam desenvolvidas os requisitos necessários para um bom desenvolvimento da metanogênese.*

*Cabe ressaltar, no entanto que o parâmetro que deve influenciar de maneira mais direta a escolha do lodo para um processo biológico, é sem dúvida a concentração de sólidos voláteis em suspensão, que dá uma idéia mais efetiva da quantidade de células presentes, pois, até mesmo a carência de micronutrientes pode ser resolvida pela suplementação de tais elementos.*

*O percentual de nitrogênio 0,18%, determinado no lodo da SANEPAR aproximou-se ao determinado por Fernandes JR (1989), 0,11%, na caracterização do lodo que o autor utilizou, porém comparando ao valor determinado por Motta (1985) 3,4%, houve uma diferença bastante acentuada.*

*0,53% de fósforo foi o percentual determinado para o lodo do experimento, 0,53% está pouco próximo ao determinado por Motta (1985) que foi de 0,3%.*

*O valor do pH determinado para o lodo foi de 6,52, pouco menor aos determinados por Motta (1985) e Fernandes JR (1989) que foram de 7,5 e 7,54, respectivamente. O pH do lodo para o experimento em questão indica uma discreta predominância da concentração de ácidos voláteis sobre a alcalinidade, isso ficou evidenciado por uma maior relação AV/AL em relação aos outros autores.*

#### **4.3 - Avaliação da Performance do Reator Acidogênico**

Os gráficos que apresentam os percentuais de remoção de DQO, CN, aumento e redução da AV, serão exibidos em forma de carta de controle, sendo esta uma das ferramentas utilizadas no controle estatístico de processo.

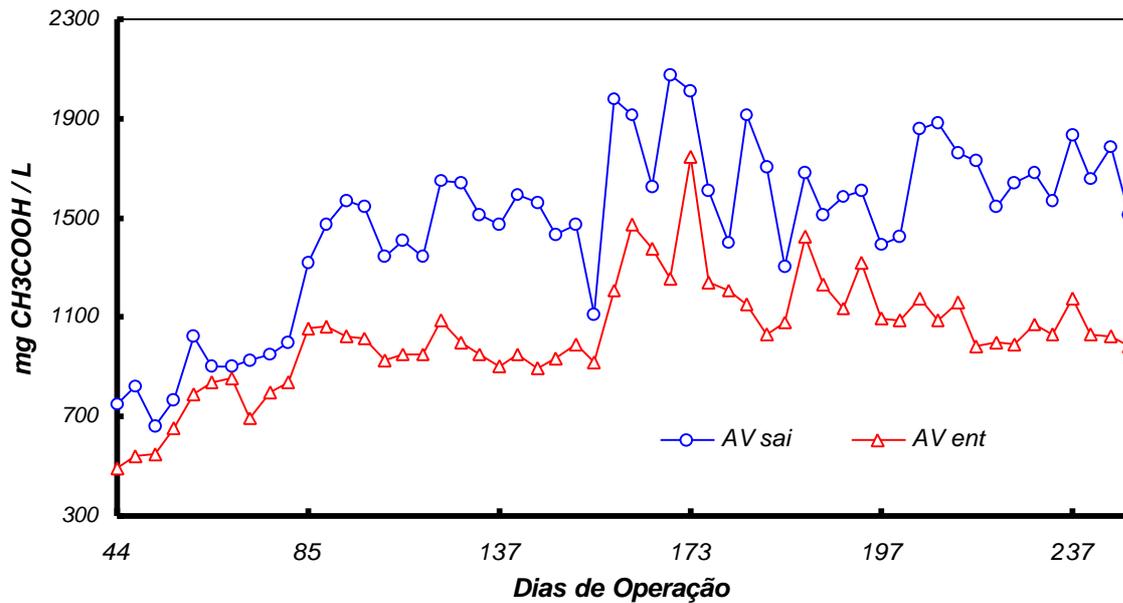
A carta de controle apresenta uma linha central que representa o percentual médio de um parâmetro, obtido após o processo ter entrado em regime. Nesta carta apresenta-se também 2 linhas horizontais que representam os limites superior e inferior de controle. Estes limites são apresentados em termos de intervalos em torno do valor médio, com amplitude de  $3s$ , ou seja, com um grau de confiabilidade de 99,7%. A curva composta pelos pontos de operação, quando contida dentro do intervalo, representa os dias de estabilidade do processo.

No experimento em questão, as cartas de controle foram confeccionadas após a realização do processo com o objetivo de verificar a confiabilidade dos resultados e demonstrar a estabilidade do processo de tratamento.

### **.. Acidez Volátil**

No processo anaeróbio com separação física das fases, a etapa acidogênica tem a função primordial de fermentação da matéria orgânica para formação de ácidos que serão metabolizados pelas bactérias metanogênicas na etapa subsequente, assim como, redução do potencial tóxico do resíduo uma vez que as metanobactérias são mais sensíveis à ação de tais compostos.

As Figuras 4.3.1 e 4.3.2 apresentam os resultados da evolução da acidez volátil na etapa acidogênica.



**Figura 4.3.1** - Evolução da concentração de acidez volátil no afluente e efluente do reator acidogênico.

Neste trabalho o reator acidogênico operou com concentrações afluentes de 3.000, 4.500 e 6.000 mg DQO/L, com o intuito de verificar a influência de tais concentrações na performance do reator, com relação aos parâmetros de acompanhamento do processo.

Da análise da Figura 4.3.1 verifica-se que até o 84º dia de operação contínua do reator, não houve um aumento satisfatório da AV do afluente o que pode ser observado claramente pela diferença não muito significativa entre os valores deste parâmetro à entrada e saída do reator. Este comportamento foi atribuído à baixa carga orgânica adicionada ao processo.

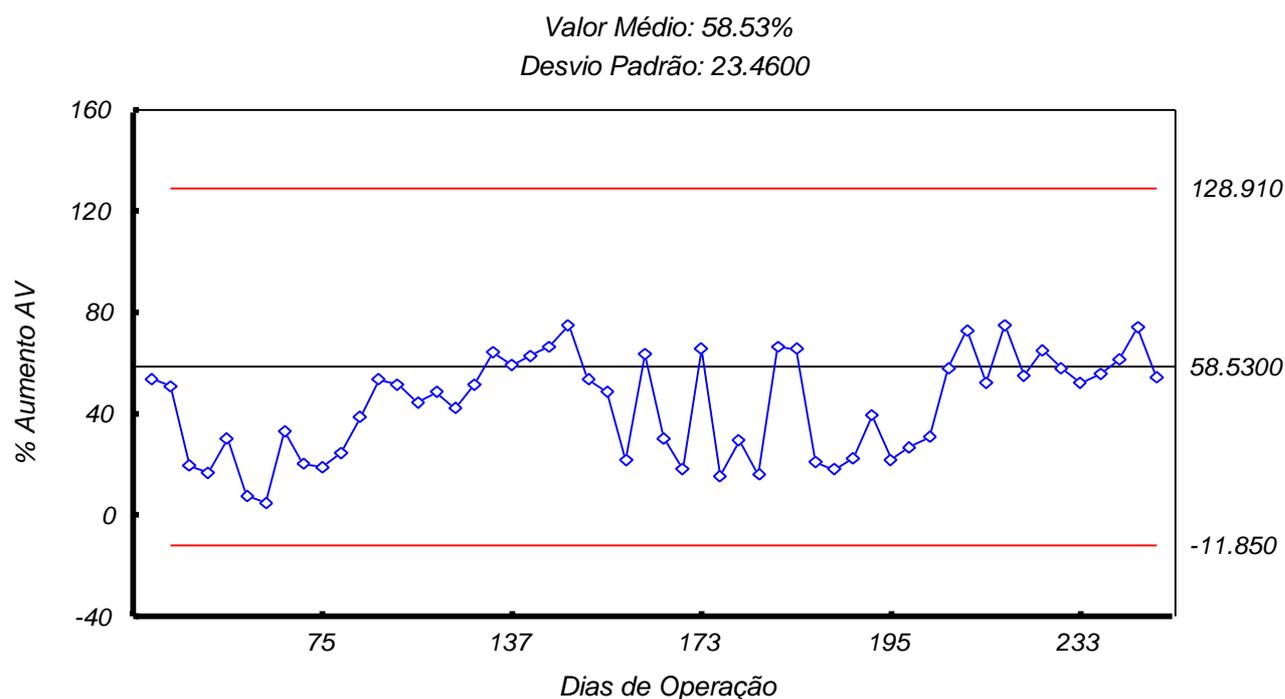
Neste sentido foi então elevada a concentração do afluente para 4.500 mg DQO/L, condição esta que perdurou até o 145º dia de operação. Os resultados exibidos pela Figura 4.3.1 mostram que para esta nova condição houve um aumento de cerca de 58% na concentração de ácidos voláteis.

*Por algumas vezes foi observado problemas de má decantabilidade do lodo no decantador. De acordo com Branco (1967) o problema de intumescimento dos flocos microbianos pode ser resolvido com adição de fósforo ao sistema, assim sendo, foram realizadas adições de 50 mg de fósforo na manipueira de alimentação, com vistas a melhorar a decantabilidade da massa microbiana.*

*Com o intuito de desenvolver a melhor performance das metanobactérias no reator metanogênico que iniciava sua operação em regime contínuo, foi adicionado ao afluente de alimentação do primeiro reator  $\text{CoCl}_2$ , em uma concentração de 2mM de Co por litro de solução, de acordo com Fathepure (1987). Assim, a partir do 146º ao 184º dia de operação foram feitas adições regulares de P e Co no afluente do reator acidogênico.*

*Os resultados mostram que para a acidogênese do processo anaeróbio com separação física das fases, as adições de P e Co não se mostraram eficientes, uma vez que houve uma significativa oscilação nos percentuais de aumento da AV, verificado na Figura 4.3.2. O lodo do reator, durante este período, apresentou uma coloração mais esbranquiçada e sua decantabilidade ficou comprometida, havendo um acúmulo de massa biológica no decantador.*

*Devido a esta instabilidade decidiu-se não mais adicionar micronutrientes ao processo.*



**Figura 4.3.2.** - Evolução do percentual de aumento da concentração de ácidos voláteis no reator acidogênico.

**Fase I**

**Fase II**

**Fase III**

**Fase IV**

Como assinalado anteriormante, com o objetivo de estudar a influência de concentrações afluentes mais elevadas na performance do reator acidogênico, foi elevada a partir do 185º dia, a concentração da alimentação para 6.000 mg DQO/L.

O regime de operação do reator acidogênico neste trabalho, pode ser então separado em quatro fases distintas que são facilmente identificáveis nas Figuras 4.3.1 e 4.3.2, quais sejam:

*Fase I* - 1º ao 83º dia de operação com 3.000 mg DQO/L.

*Fase II* - 84º ao 145º dia de operação com 4.500 mg DQO/L.

*Fase III* - 146º ao 184º dia de operação com 4.500 mg DQO/L e adições de P e Co.

*Fase IV* - 185º ao 255º dia de operação com 6.000 mg DQO/L.

As referidas fases de operação do reator apresentaram percentuais médios de aumento da concentração de AV distintos, quais sejam: Fase I 24,34% com desvio padrão 14,19; Fase II 58,83% com desvio padrão 22,80; Fase III 43,10% com desvio padrão 20,70 e Fase IV 44,34% com desvio padrão 25,05.

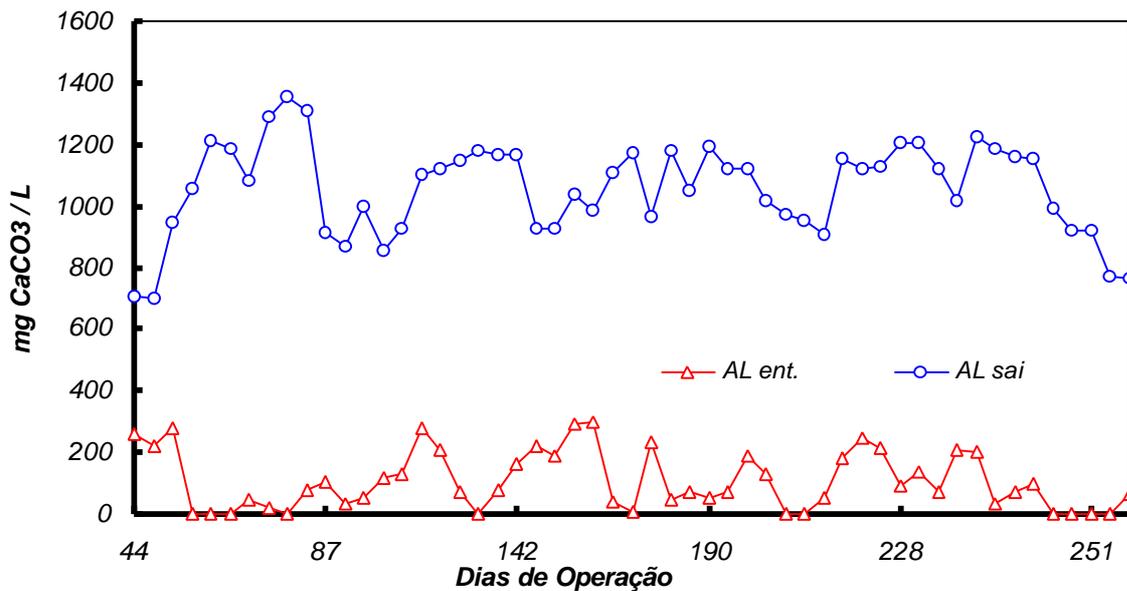
Analisando os percentuais obtidos, conclui-se que a Fase II apresentou o maior valor percentual. Desta forma, os demais percentuais de aumento da AV foram comparados com o obtido na Fase II e apresentados na Figura 4.3.2.

O gráfico mostra que mesmo quando o sistema foi operado com concentrações afluentes de DQO de 3.000 e 6.000 mg / L, o percentual de aumento da acidez volátil não ficou abaixo do limite inferior estabelecido pela carta de controle, os valores se encontravam um pouco acima ou abaixo da média obtida na fase II, valor este tomado como referência.

### .. **Alcalinidade**

Autores como Corbellini (1994) e Chernicharo (1994) reputam a alcalinidade como um dos fatores de maior importância no controle do processo anaeróbio, sobretudo em fase única, uma vez que este parâmetro tem como função o tamponamento dos ácidos voláteis.

A Figura 4.3.3 mostra que nas diversas fases de desenvolvimento do regime de operação da etapa acidogênica, com excessão da Fase I, não houve grandes variações nos valores de alcalinidade, a qual se manteve numa média de 1.045 mg CaCO<sub>3</sub> / L, com um desvio padrão de 161,0071.



**Figura 4.3.3** - Evolução da alcalinidade no reator acidogênico.

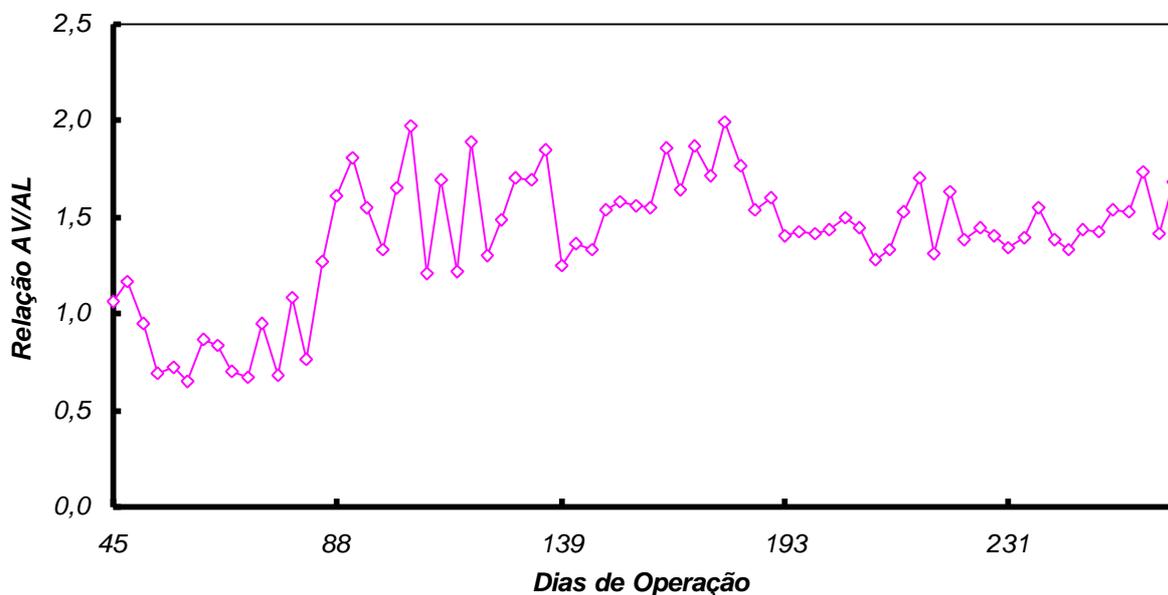
No entanto, os valores de AL determinados à saída do reator são bastante superiores àqueles determinados no afluente. Este fato pode ser explicado pela adição de  $\text{NaHCO}_3$  1N, para a manutenção do pH do sistema em torno de 5,0 a 5,5, uma vez que a manuseira afluente muitas vezes apresentava valores de pH menores que 4,3.

Um outro fator que deve ter contribuído para o aumento da AL é a formação de bicarbonatos de  $\text{NH}_4$  e Ca, dentre outros possíveis. Pois, segundo Chernicharo (1994) a dissolução do  $\text{CO}_2$  na massa líquida do licor, leva à formação de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  que quando dissociado libera o radical  $\text{HCO}_3^-$ , formando bicarbonatos de possíveis cátions livres e sais de ácidos voláteis. A formação destes bicarbonatos é uma reação natural do sistema como forma de neutralização dos ácidos graxos presentes, e uma saída para o estabelecimento do equilíbrio da pressão de  $\text{CO}_2$  na superfície do licor.

#### .. Relação AV/AL

Para processos anaeróbios em sistema de fase única a relação AV/AL é um parâmetro importante para avaliação do funcionamento do processo, uma vez que esta relação é indicativo de um aumento ou diminuição dos ácidos voláteis e do tamponamento do sistema.

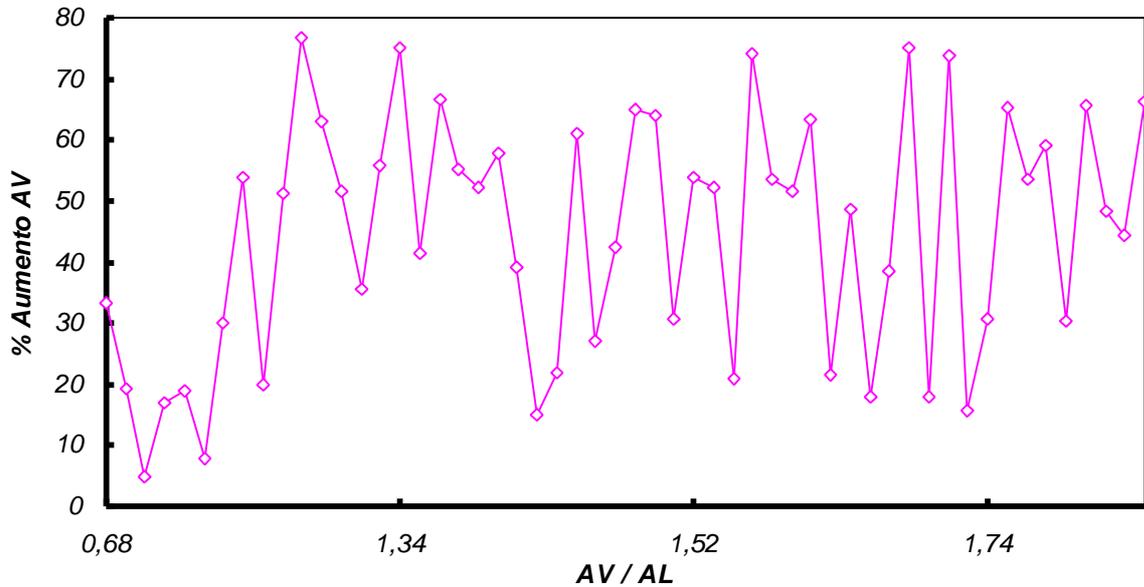
No processo anaeróbio em sistema de duas fases o valor desta relação deve ser distinto para as duas etapas e supostamente maior que 1 na acidogênese, já que nesta etapa espera-se obter a maior concentração possível de ácidos.



**Figura 4.3.4** - Evolução da relação AV/AL no reator acidogênico

Os resultados apresentados na Figura 4.3.4 mostram que o reator acidogênico operou com valores médios de AV/AL de 1,4 e desvio padrão de 0,3315, com exceção da Fase I, período este onde o aumento da AV da manipueira foi pouco significativo.

Com o intuito de analisar a performance da acidogênese com relação à razão AV/AL, verificou-se a evolução da acidificação da matéria orgânica em função desta relação, gráfico este apresentado na Figura 4.3.5



**Figura 4.3.5** - Evolução do percentual de aumento da AV em função da relação AV/AL.

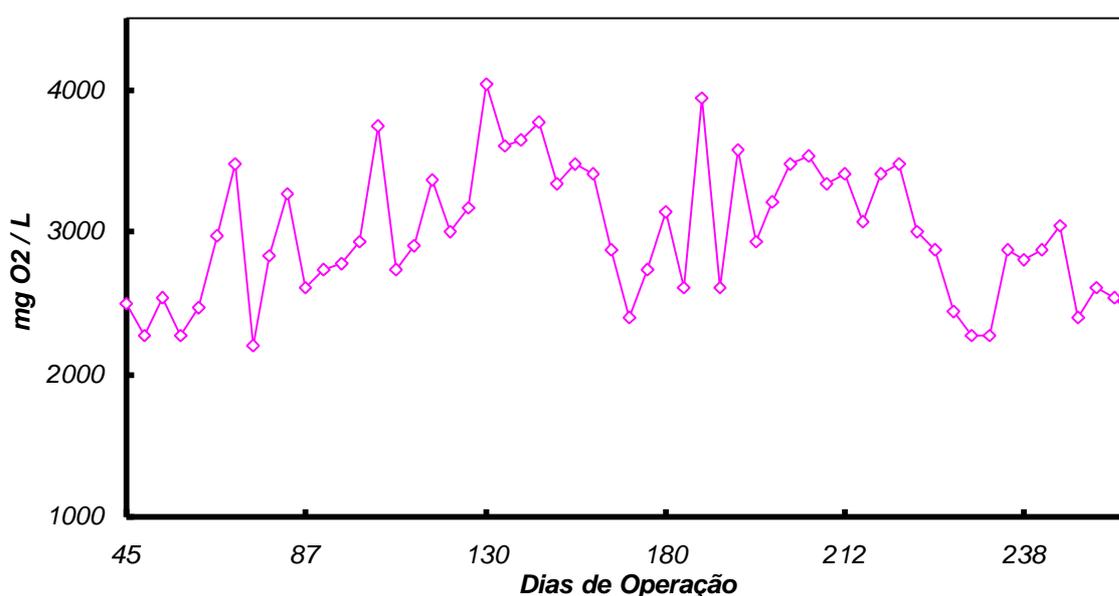
O perfil da curva resultante, não permite de maneira clara estimar um valor ótimo para a relação AV/AL em função de uma acidificação satisfatória. No entanto fica evidente que para valores de AV/AL menores que 1 a acidificação da matéria orgânica é pouco significativa.

## .. Demanda Química de Oxigênio - DQO

Durante a acidogênese do processo anaeróbio, apesar do substrato ser convertido em produtos intermediários tais como ácidos voláteis e

bicarbonatos, a DQO na fase líquida é conservativa desde que não haja formação e liberação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  (Hanaki, 1987).

Para este trabalho os resultados apresentados nas Figuras 4.3.6 e 4.3.7 mostram que já nesta etapa do processo anaeróbico houve uma significativa redução da DQO solúvel, devido a formação e liberação de  $\text{CO}_2$  por ação das bactérias fermentativas e acetogênicas. Uma parte do  $\text{CO}_2$  produzido pode ser liberado, sendo a outra parte dissolvida na massa líquida formando bicarbonatos.



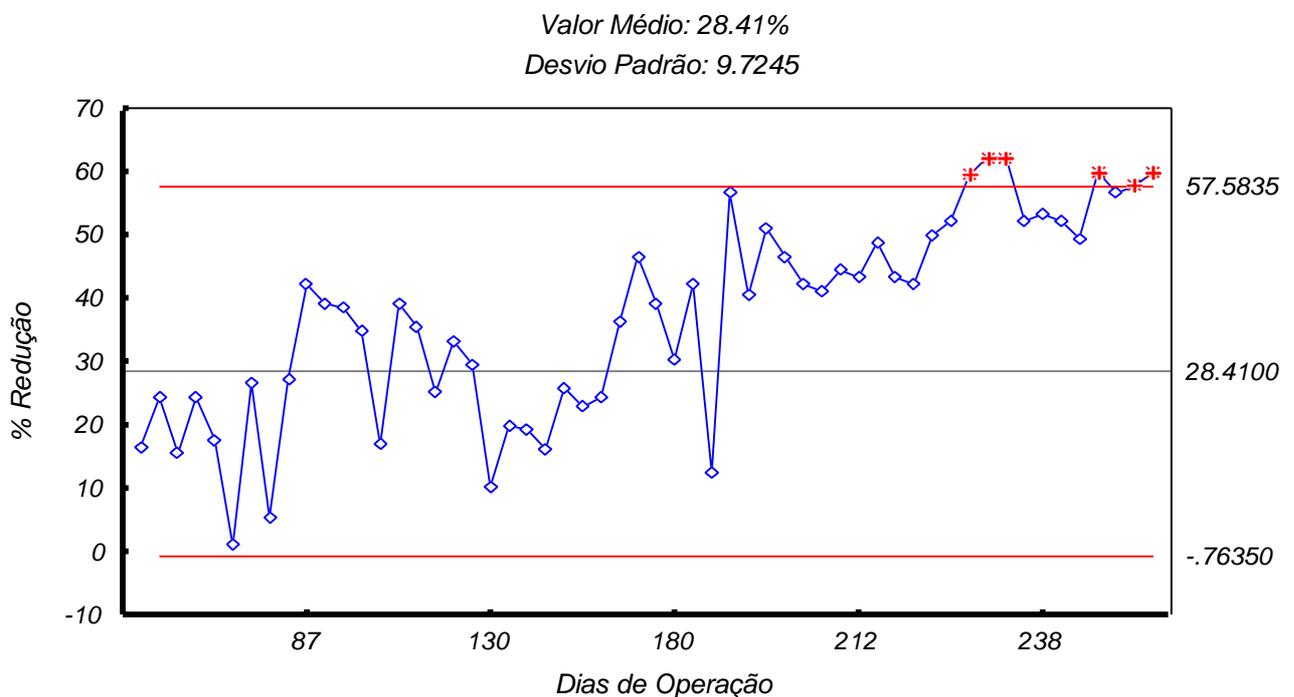
**Figura 4.3.6** - Evolução da DQO solúvel de saída do reator acidogênico.

Outro fator que pode ser responsável pela redução da DQO solúvel é o destino de 10 a 20% da matéria orgânica à produção de novas células biológicas (Noyola, 1990 *apud* Craveiro, 1994).

Analisando as diversas fases de operação do reator acidogênico, verifica-se que cada uma delas apresentou percentuais médios de redução de DQO solúvel distintos, quais sejam:

Fase I: 16,37% com desvio padrão 8,5943; Fase II: 28,41% com desvio padrão 9,7213; Fase III: 31,07% com desvio padrão 10,2376; Fase IV: 51,09 com desvio padrão 6,9429.

Como na acidogênese um dos maiores interesses é conservação da DQO solúvel e conversão da matéria orgânica em ácidos voláteis, a Fase II foi a que apresentou menor redução de DQO solúvel com maior aumento da concentração de AV. Desta forma, a Figura 4.3.7 apresenta os percentuais médios de redução de DQO solúvel, nas diversas fases de operação do reator acidogênico, tomando como valor de referência o obtido na Fase II.



**Figura 4.3.7** - Evolução do percentual de redução de DQO solúvel no reator acidogênico.

*Percebe-se que a adição de P e Co levou a instabilidade na redução da DQO solúvel que foi reestabelecida após a interrupção da adição dos mesmos. Observa-se que durante a fase IV os percentuais de redução da DQO solúvel foram mais elevados, desta forma, os percentuais de certos dias de operação ficaram acima do limite superior estabelecido como referência.*

*Resultados próximos aos obtidos neste reator foram verificados por Cohen (1979). O autor obteve uma redução média de carbono orgânico da ordem de 39% na acidogênese da glicose.*

### **.. Cianeto Livre**

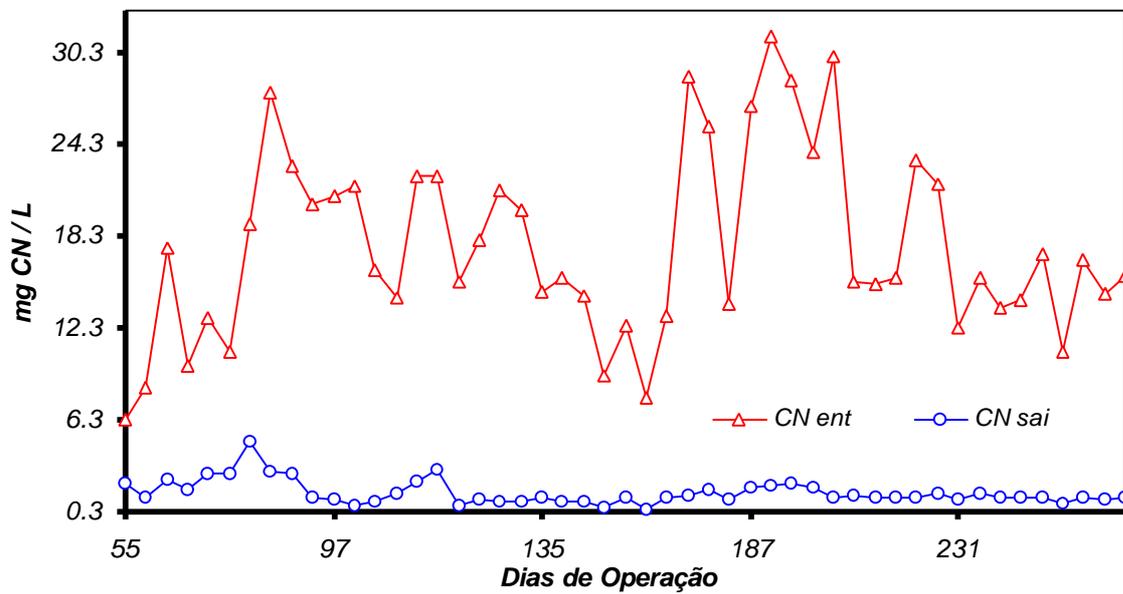
*É sabido que compostos tóxicos podem inibir a ação biológica de bactérias levando a processos instáveis e ineficientes. A presença de compostos cianídricos em processo anaeróbio de fase única pode ser prejudicial , uma vez que as metanobactérias são bem mais sensíveis à presença de compostos tóxicos.*

*Neste sentido a separação física das fases viria contribuir sobremaneira na estabilidade do processo se a concentração de cianeto fosse reduzida na fase acidogênica.*

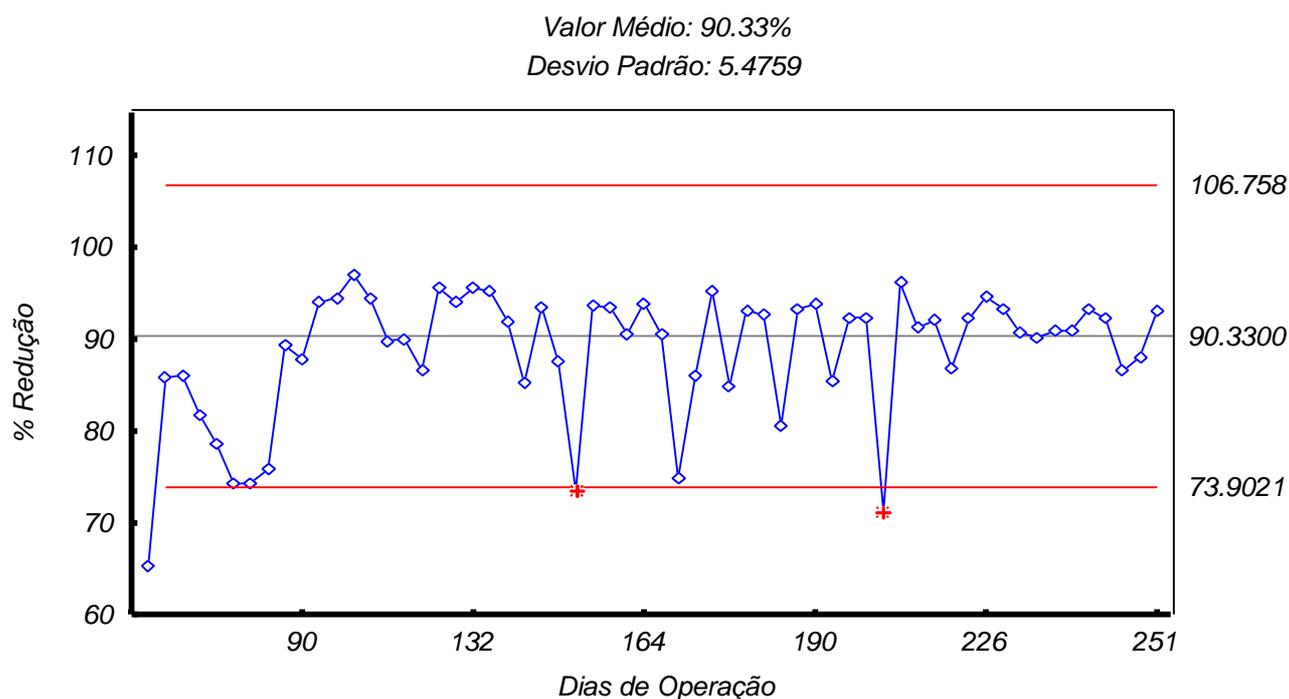
*Os resultados apresentados nas Figuras 4.3.8 e 4.3.9 mostram que grande parte do cianeto livre foi eliminado na acidogênese. O percentual médio de redução foi da ordem de 90%, exceto na Fase I.*

*A carta de controle do percentual de redução de cianeto apresentou apenas dois pontos abaixo do limite inferior, estes provavelmente, foram devido a algum erro experimental ou desvio do comportamento do processo.*

A adição dos micronutrientes não comprometeu o comportamento do sistema com relação à eliminação do CN livre.



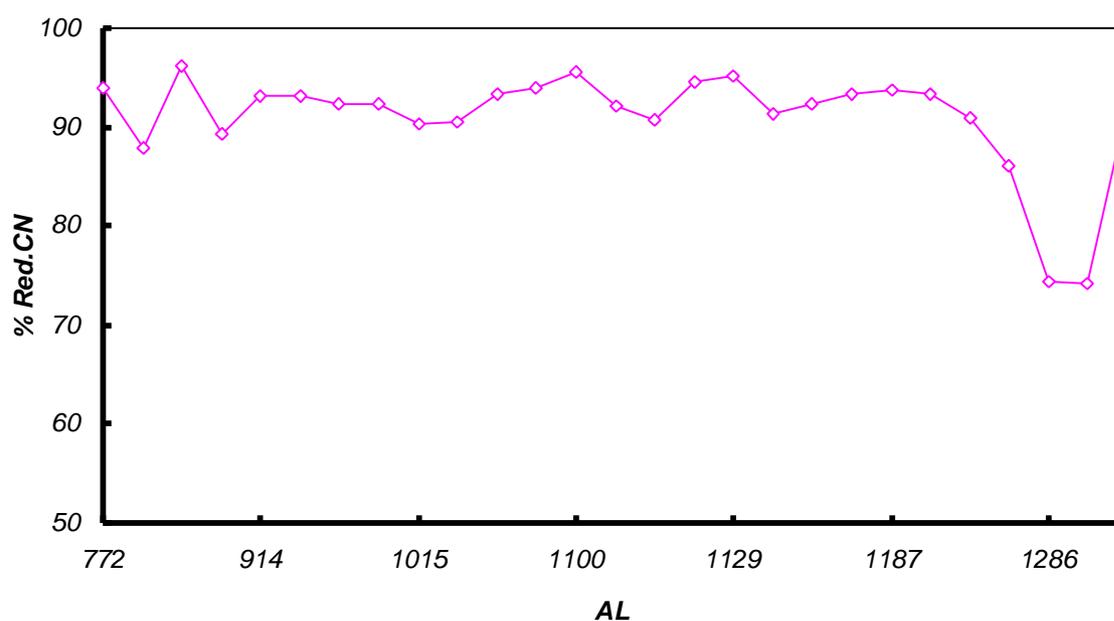
**Figura 4.3.8** - Evolução da concentração de cianeto livre no reator acidogênico.



**Figura 4.3.9** - Evolução do percentual de redução da concentração de cianeto livre no reator acidogênico.

Considerando que o processo não apresentou instabilidade devido às concentrações de cianeto livre no afluente do reator que variaram de 7 a 32 mg/L, confirma-se a necessidade de aclimatação do inóculo a ser utilizado, ao efluente contendo compostos tóxicos.

Ainda não se encontra na literatura um consenso sobre o mecanismo bioquímico de degradação de cianeto em processos biológicos de tratamento.



**Figura 4.3.10** - Avaliação do percentual de redução de cianeto livre em função da alcalinidade.

Autores no entanto acreditam que as bactérias convertem o cianeto em amônia, sendo posteriormante uma fonte de nitrogênio para os microrganismos. Motta (1985) trabalhando com digestão anaeróbia em sistema de fase única, obteve percentuais de redução de cianeto da ordem de 97%. O autor observou que para maiores percentuais de redução de CN foram observados maiores valores alcalinidade, sugerindo assim, liberação de nitrogênio do radical CN e formação de amônia.

Este raciocínio não pode ser aplicado ao reator acidogênico deste trabalho, pois através da Figura 4.3.10 verifica-se que os percentuais de redução da concentração de cianeto livre não apresentavam ligação com o aumento da alcalinidade. Com base nesta constatação não se pode afirmar, para o presente trabalho, que a remoção de cianeto livre levou à formação de amônia com conseqüente aumento da alcalinidade. Análises que envolvessem a determinação do nitrogênio amoniacal e de teores de

*nitrogênio gasoso para estabelecer uma hipótese sobre o destino do radical cianogênico deveriam ser feitas para tal confirmação*

*Uma outra forma de redução de cianeto livre é por quelação, pela transformação de complexos tóxicos em não tóxicos, como o  $K_3 Fe(CN)_6$  (Souza, 1982 apud Fernandes JR, 1989). Como a manipueira utilizada no processo apresentava uma concentração de 106 mg de Fe / L, possivelmente deve ter havido a formação de complexos não tóxicos, reduzindo a concentração de CN na forma livre. Neste trabalho não se fez nenhuma análise que pudesse determinar a presença de complexos ferri-cianídricos no efluente dos reatores.*

### **Considerações Finais**

*Os resultados obtidos com o reator acidogênico do processo anaeróbio em sistema de duas fases foram satisfatórios e coerentes com a literatura.*

*A acidogênese reduziu significativamente o teor de DQO solúvel presente no efluente e aumentou a concentração de ácidos voláteis, em torno de 58% quando o sistema operou com DQO de 4.500 mg/L, contribuindo para a melhor atividade das metanobactérias que converterão estes ácidos em  $CO_2$  e  $CH_4$ .*

*Nesta etapa se desenvolveu uma alcalinidade próxima à necessária requerida pela etapa metanogênica, viabilizando o tamponamento ótimo para a atividade das bactérias ali presente.*

*Como um dos objetivos mais importantes da acidogênese é a acidificação da matéria orgânica, acredita-se que valores de AV/AL maiores que 1 seriam satisfatórios para o alcance de tal objetivo.*

*A acidogênese ocorrida separadamente da metanogênese contribuiu sobremaneira para redução de compostos tóxicos no efluente. A redução de cianeto livre nesta fase foi da ordem de 90,33%, reduzindo assim, a concentração de cianeto afluyente ao reator metanogênico.*

*De forma geral, a acidogênese quando ocorrida separadamente da metanogênese proporciona ao efluente condições favoráveis ao desenvolvimento da segunda etapa.*

#### **4.4 - Avaliação da Performance do Reator Metanogênico**

*No processo anaeróbio em sistema de duas fases, para o estabelecimento do regime contínuo de operação, a manupueira fermentada proveniente de reator acidogênico alimentava o reator metanogênico.*

*Nesta etapa espera-se que as metanobactérias, estabelecidas após o processo de aclimatação, utilizem as condições favoráveis do afluyente, estabelecidas na acidogênese e transformem os acetatos em CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.*

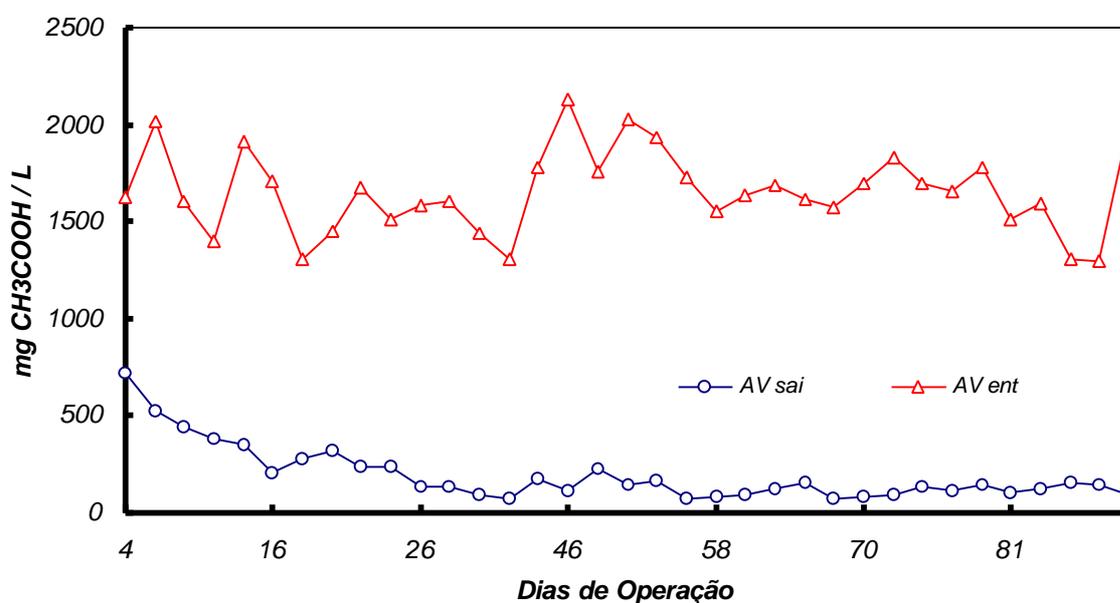
##### **.. Acidez Volátil**

*Os resultados apresentados nas Figuras 4.4.1 e 4.4.2 mostram que esta etapa operou de forma bastante estável, transformando os ácidos voláteis em biogás, com uma eficiência de 92,66%. Estes resultados permitem afirmar que a separação física das fases conduziu a um processo de metanização bastante estável e eficiente.*

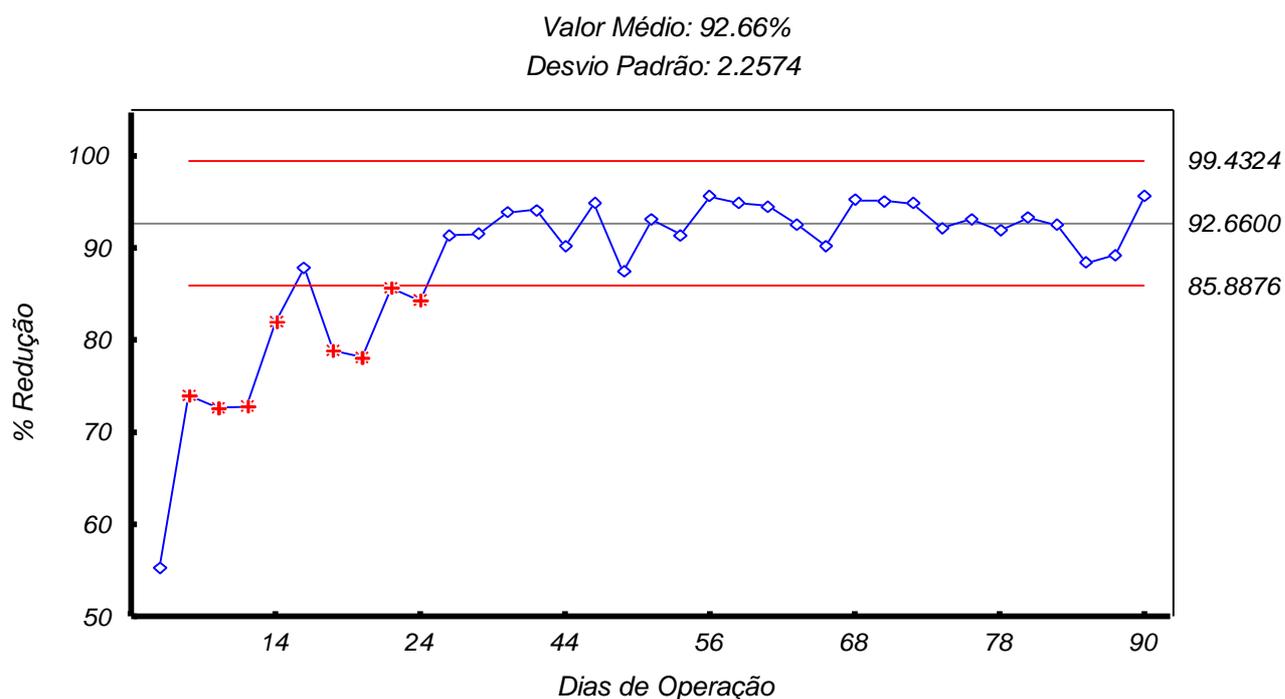
*A estabilidade de operação do processo também pode ser destacada pela regularidade dos valores de acidez volátil no efluente. Os valores médios de saída foram da ordem de 143 mg CH<sub>3</sub> COOH / L com desvio*

padrão de 62,2034, mesmo quando a concentração afluente tinha valores bem maiores.

A carta de controle do percentual de redução de AV evidenciou os primeiros 25 dias de operação contínua do reator metanogênico. Este período é caracterizado pelo início da colonização das metanobactérias e, por este motivo a redução de acidez volátil ficou abaixo do limite inferior estabelecido pela carta, o que era de uma certa maneira já esperado. Dessa forma, os pontos deste período não representam a eficiência de conversão da acidez volátil em biogás do reator metanogênico.



**Figura 4.4.1** - Evolução da acidez volátil no afluente e efluente do reator metanogênico.

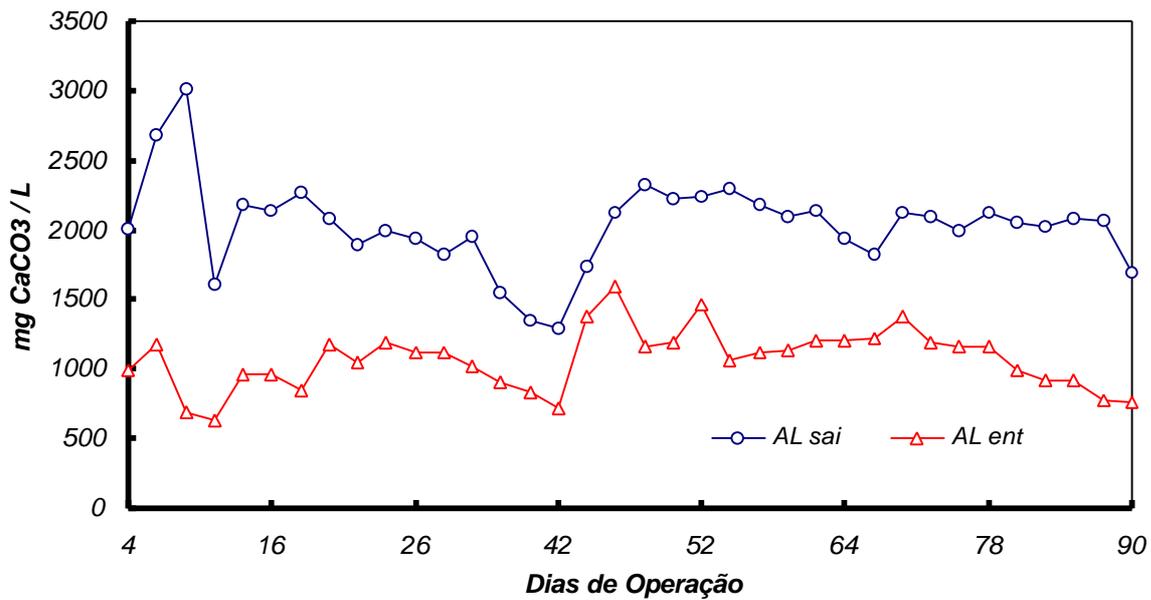


**Figura 4.4.2** - Evolução do percentual de redução da acidez volátil no reator metanogênico.

A adição de 2mM de Co / L já mencionada anteriormente e que levou a uma certa instabilidade na acidogênese, não afetou de maneira negativa a performance do reator metanogênico, ao contrário, esta adição deve ter contribuído para o desenvolvimento das metanobactérias no início do processo e refletido na boa performance do processo no decorrer da operação.

### .. Alcalinidade

A performance das metanobactérias em produzir  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  depende sobremaneira da capacidade de tamponamento da alcalinidade do meio, sobre a elevada concentração de ácidos voláteis.



**Figura 4.4.3** - Evolução da alcalinidade do afluente e efluente do reator metanogênico.

O principal objetivo da alcalinidade na digestão anaeróbia é o de produzir um meio ótimo para a atividade das bactérias intervenientes no processo. A Figura 4.3.3 apresenta os resultados da evolução da AL no reator metanogênico.

O aumento da AL de entrada, deve-se provavelmente à adição de NaOH 0,5 N para manutenção do pH de 7,0 a 7,5. Este aumento quando comparado ao do reator acidogênico é menor, esse fato vem endossar que o efluente oriundo da acidogênese carrega condições próximas às que serão utilizadas na metanogênese.

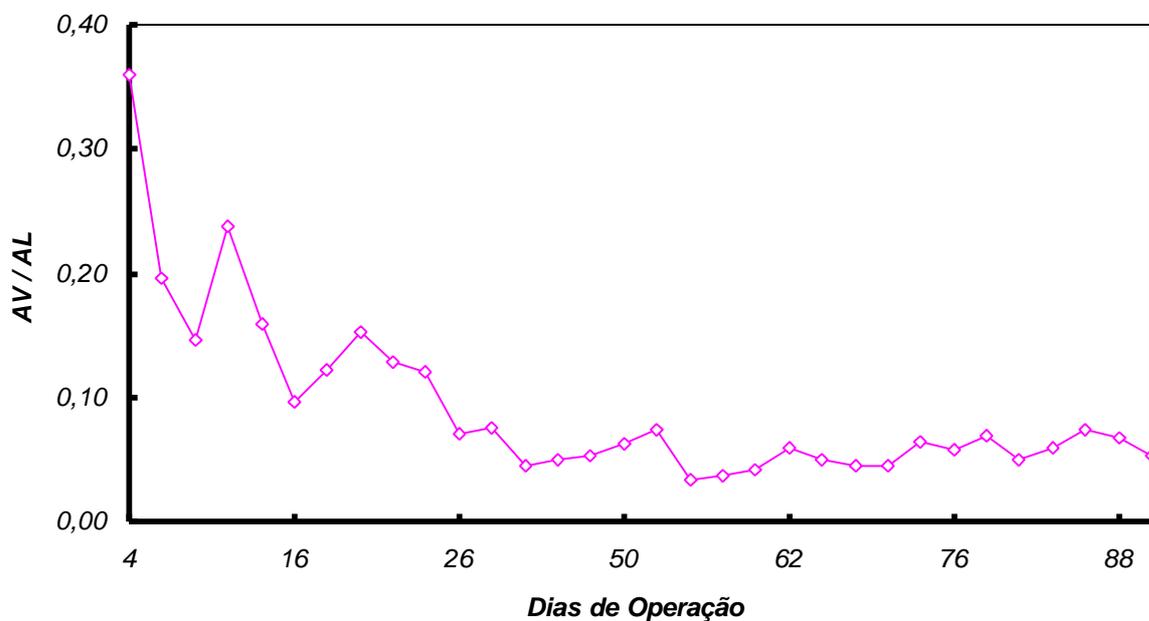
No período em que não houve a adição do agente alcalinizante, pelo fato do pH já se encontrar dentro do intervalo desejado, o percentual de redução da acidez volátil e a produção de gás foram sensivelmente

reduzidos. Este fato ilustra a idéia de Corbelline (1994) que o monitoramento através de pH não é eficiente, pois o pH não é sensível às variações de AL.

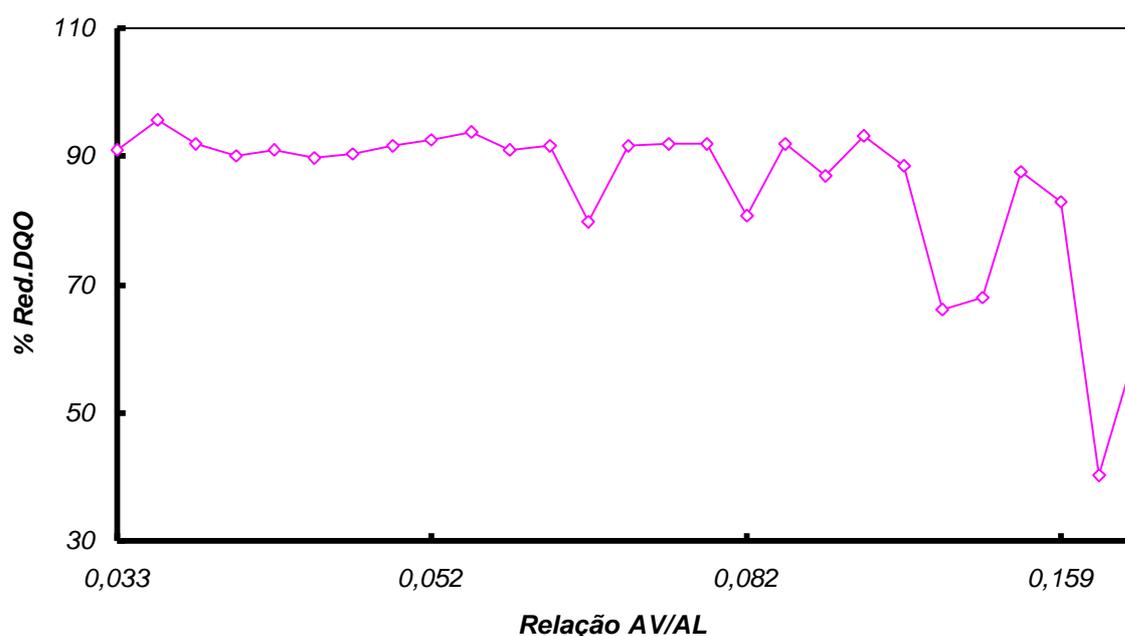
### .. Relação AV/AL

O valor ideal para a relação AV/AL na digestão anaeróbia ainda não é consenso entre os autores. Esta razão é dependente das condições externas e internas de operação do reator, como também depende do tipo de efluente a ser tratado. Silva (1977) considera que a faixa ideal para a relação AV/AL no digestor anaeróbio está entre 0,1 a 0,3.

A Figura 4.4.4 mostra que no presente trabalho o reator metanogênico operou com uma relação AV/AL média de 0,07 com desvio padrão de 0,02911, este valor é coerente com o meio propício à atividade das metanobactérias: não acúmulo de ácidos e alta alcalinidade.



**Figura 4.4.4** - Evolução da relação AV/AL no reator metanogênico.

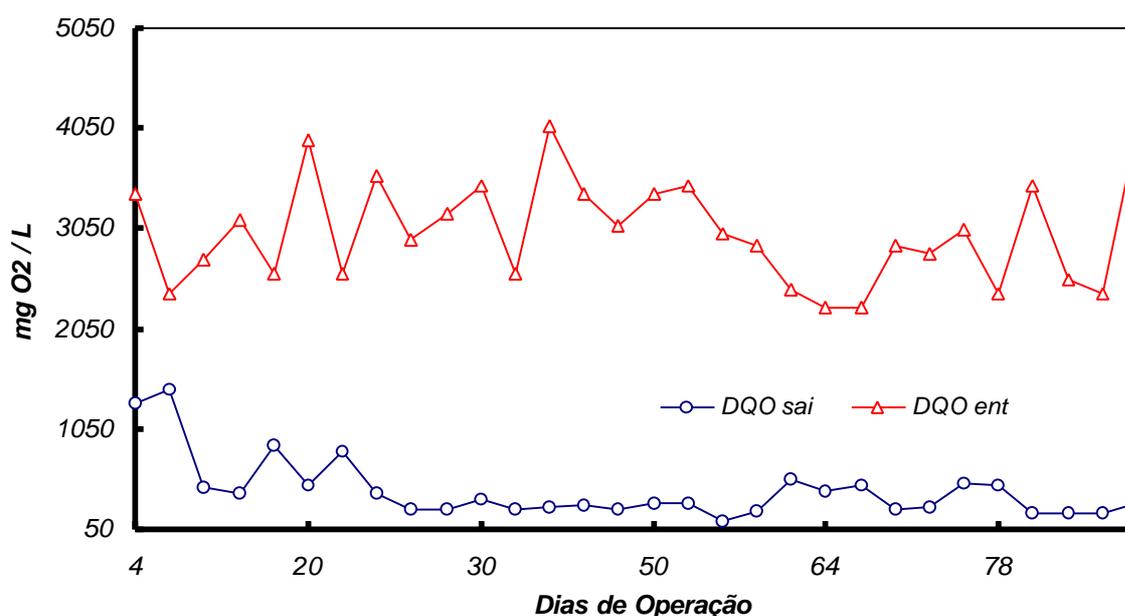


**Figura 4.4.5** - Avaliação da redução da DQO solúvel em função da relação AV/AL no reator metanogênico.

A Figura 4.4.5 exibe uma faixa ótima para relação AV/AL em função do maior percentual de redução de DQO. No intervalo de 0,033 a 0,082 o sistema apresentou uma eficiência média de remoção de DQO de 92%. No intervalo onde a relação AV/AL foi maior que 0,1 os valores das eficiências de remoção de DQO foram irregulares e menores que o valor médio de eficiência.

#### .. Demanda Química de Oxigênio - DQO

A evolução da DQO solúvel no reator metanogênico apresentada na Figura 4.4.6 mostra que o sistema operou de forma estável e satisfatória, evidenciado pela regularidade dos valores da DQO solúvel do efluente. O valor médio de saída foi da ordem de 314 mg DQO / L, com um desvio padrão de 108,6124.

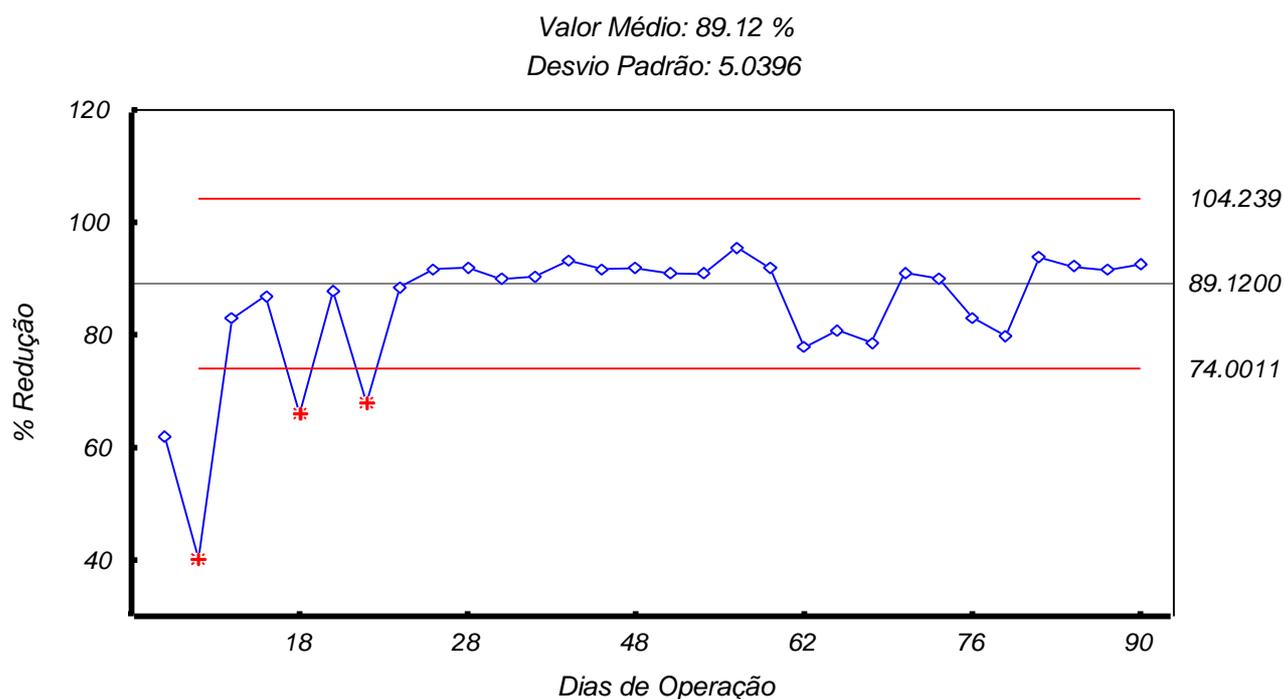


**Figura 4.4.6** - Evolução da DQO solúvel no afluente e efluente do reator metanogênico.

A eficiência de remoção de DQO solúvel foi da ordem de 89%, como mostra a Figura 4.4.7. Do 1º ao 28º dia de operação a oscilação da eficiência foi devida ao próprio estabelecimento da fase metanogênica.

A carta de controle demonstra que para alguns dias da fase de colonização das bactérias, a remoção de DQO solúvel se apresentou abaixo do limite inferior estabelecido pela eficiência média atingida após o processo ter entrado em regime.

Como o reator metanogênico foi operado sob temperatura ambiente, a discreta queda da eficiência verificada a partir do 60º dia de operação, deveu-se principalmente à queda de temperatura com a chegada do inverno, evidenciando a grande sensibilidade das metanobactérias quanto à variação de temperatura. Contudo, essa variação não comprometeu a performance satisfatória do reator.

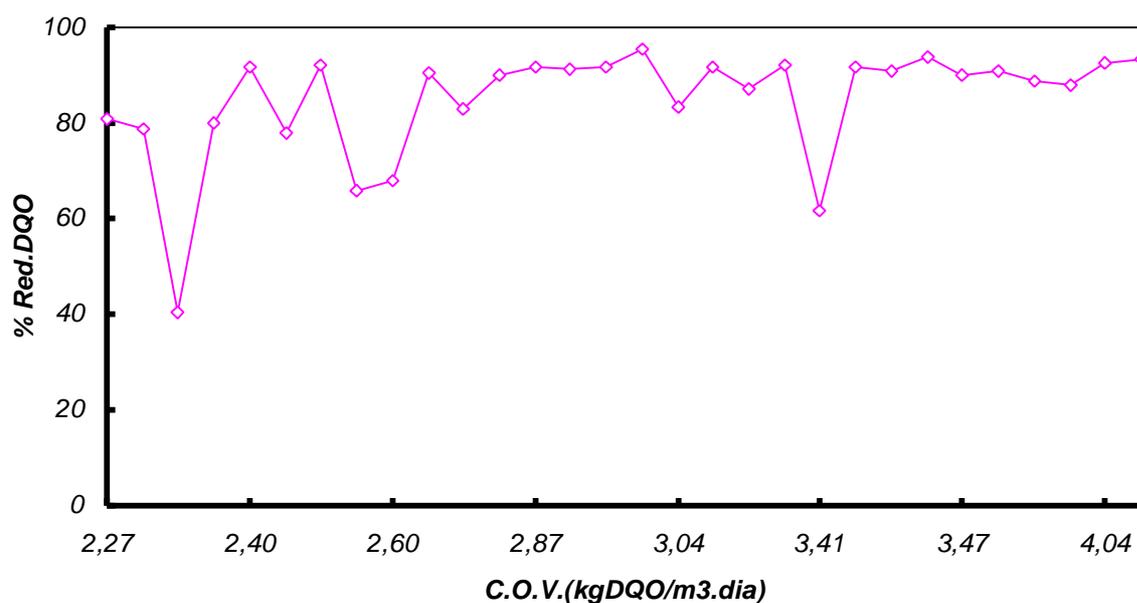


**Figura 4.4.7** - Evolução da eficiência de remoção de DQO solúvel no reator metanogênico.

O percentual de redução de DQO solúvel alcançado por este reator assemelha-se ao obtido por Lacerda (1991). O autor operando o reator com um TRH de 4,5 dias e sob uma temperatura de 32°C, obteve uma remoção média de DQO da ordem de 85,2%.

Analisando a Figura 4.4.8 verifica-se que o reator alcançou maior eficiência na remoção de DQO quando foi operado com cargas orgânicas volumétricas, C.O.V., maiores. Esse comportamento também foi observado por Corbelline (1994) que realizou estudos com o tratamento anaeróbico em sistema de fase única e de 2 fases, utilizando como substrato a glicose.

O autor verificou que o reator anaeróbico em sistema de fase única apresentou melhor eficiência de remoção de DQO que o reator metanogênico, para cargas orgânicas baixas. Contudo, com o aumento da carga orgânica o sistema de fase única foi afetado, enquanto o reator metanogênico apresentou melhor desempenho.

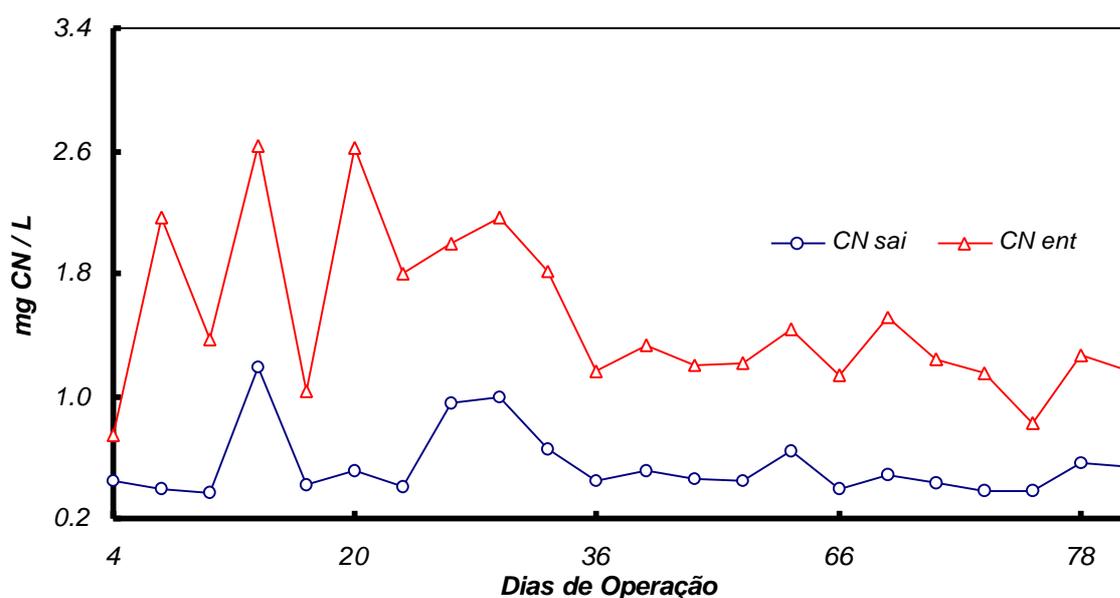


**Figura 4.4.8** - Avaliação do percentual de redução de DQO em função da carga orgânica volumétrica do reator metanogênico.

#### .. **Cianeto Livre**

Com uma grande redução da concentração de cianeto livre na acidogênese, o reator metanogênico recebeu uma carga menor de cianeto, beneficiando, assim, a atividade das metanobactérias.

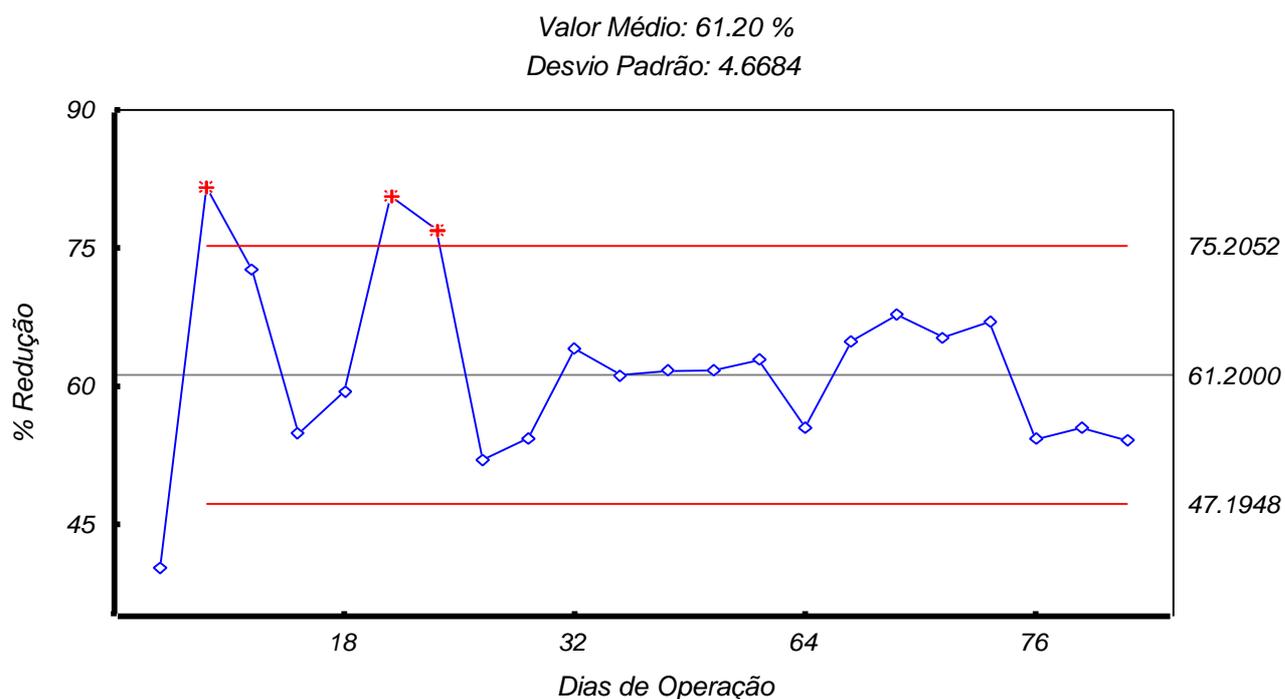
A Figura 4.4.9 exibe a evolução da concentração de cianeto livre à entrada e saída do reator.



**Figura 4.4.9** - Evolução da concentração de cianeto livre à entrada e saída do reator metanogênico.

O percentual médio de redução de CN foi da ordem de 61%, como mostrado na Figura 4.4.10. A carta de controle acusa apenas três pontos fora do intervalo de controle permitido, estes foram determinados durante a fase de estabelecimento das metanobactérias, como já discutido anteriormente.

Resultado próximo ao obtido neste trabalho foi observado por Lacerda (1991), 70% de redução de CN quando trabalhou com a metanogênese da manipueira pré- fermentada, com a temperatura do reator controlada em 32°C.



**Figura 4.4.10** - Evolução do percentual de redução da concentração de cianeto livre no reator metanogênico.

O percentual de redução de CN para o reator metanogênico quando comparado ao reator acidogênico foi menor, podendo este fato ser justificado pela menor concentração afluyente de cianeto livre no reator metanogênico.

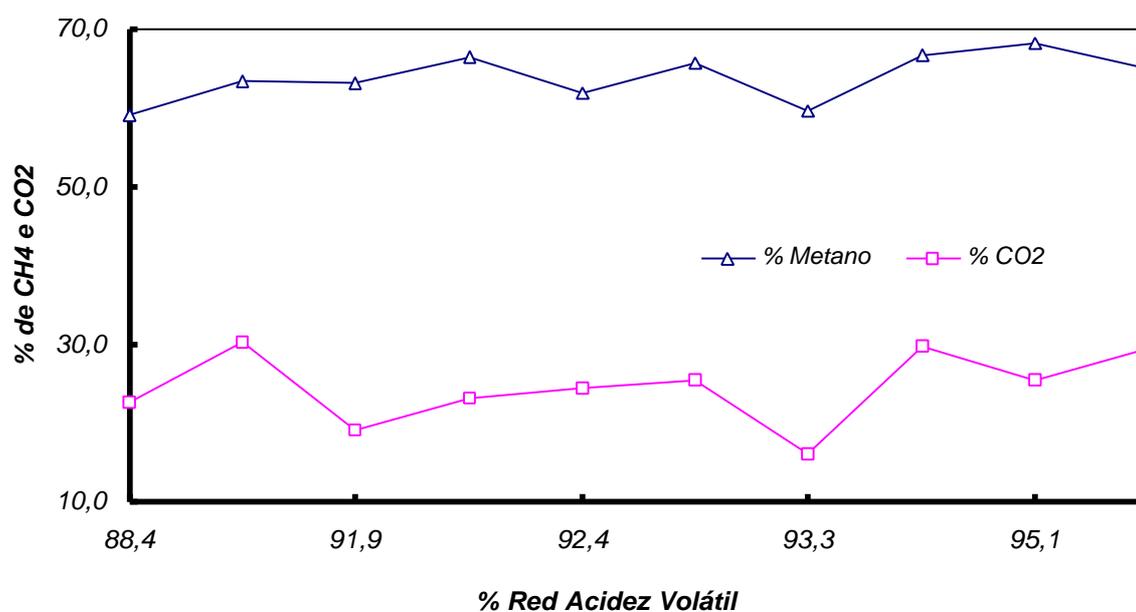
Foi observado ainda neste trabalho que o aumento da alcalinidade não foi diretamente proporcional ao aumento da redução de cianeto livre.

Telles (1987) pesquisando formas de eliminação do HCN, obteve bons resultados quando submeteu a raiz de mandioca ao processo de extrusão. Os resultados melhoraram quando se baixou o pH durante a extrusão. Uma hipótese que pode ser levantada para explicar a maior redução de CN na acidogênese é, em sistemas que operam com pH mais baixo, pode haver o favorecimento da redução da concentração de cianeto livre, seja por complexação ou conversão a outras substâncias. Elucidações sobre a

hipótese necessitam de maiores pesquisas que envolvessem a redução de CN em meios com pH diversos.

### .. Gás produzido

Na fase metanogênica do processo anaeróbico com separação de fases o rendimento de produção de biogás ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ), pode ser relacionado diretamente com a percentagem de redução de ácidos voláteis, resultados que para este trabalho encontram-se plotados na Figura 4.4.11.



**Figura 4.4.11** - Evolução do percentual de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em função da redução de acidez volátil no reator metanogênico.

Estes resultados mostram que o percentual médio de metano na mistura gasosa foi da ordem de 64% com um desvio padrão de 2,8815, e que os maiores percentuais de  $\text{CH}_4$  foram obtidos em períodos de maior redução de AV. Verificou-se ainda que o decréscimo da percentagem de metano foi em dias onde a temperatura ambiente encontrava-se mais baixa.

Comparando-se os resultados deste trabalho com alguns resultados encontrados na literatura, como por exemplo os obtidos por Lacerda (1991) e Motta (1985), pode-se considera-los perfeitamente satisfatórios, uma vez que estes autores obtiveram valores da ordem de 78% e 54,9%, trabalhando sob temperaturas controladas de 32° e 35° C.

Neste trabalho a coleta de gás foi por vezes ineficiente, por limitações do equipamento de coleta que apresentava vazamentos difíceis de serem sanados, não havendo assim possibilidade de quantificar diariamente, de forma regular e confiável, o volume de gás produzido.

Sendo 6,9 L o maior volume de gás coletado de forma confiável e 6,2 L o menor dentre os demais, tomou-se para base de cálculo um valor médio de 6,5 L.

Não foi possível também calcular-se a conversão do volume de gás produzido para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Considerando porém que após realizado os cálculos de conversão, o volume de gás seco difere pouco do volume de origem, considerou-se 6,5 L o valor utilizado para estimar o volume de gás produzido por grama de DQO removida.

A Tabela 4.4.1 apresenta um balanço simplificado da DQO no reator metanogênico e uma avaliação da eficiência do mesmo, com relação à remoção de DQO em função do volume de gás produzido.

**Tabela 4.4.1** - Balanço da massa de DQO em função do volume de gás produzido.

$g\ DQO_e / dia$	$g\ DQO_s / dia$	$g\ DQO_r / dia$	$L\ gás/g\ DQO_r$	$L\ CH_4 / g\ DQO_r$
15,08	2,17	12,90	0,50	0,32

A massa média de DQO removida por dia no reator metamogênico foi em torno de 12,90 g , com 6,5 L de gás produzido com 64% de metano. Dessa forma, obteve-se 0,50 L de gás por grama de DQO removida sendo, 0,32 L de  $CH_4$  . Valor este próximo ao obtido pela estequiometria de degradação da matéria orgânica em metano, 0,35 L  $CH_4$  / g  $DQO_r$  , segundo Liss (1989) apud Lacerda (1991).

Craveiro (1982) estudando a influência da proporção do lixo e lodo de esgoto no processo anaeróbio em sistema de fase única, alcançou um valor máximo de 70% de metano no gás produzido quando operou o sistema com 100% de lodo, e independente das proporções de lixo e lodo de esgoto utilizada, a quantidade de metano produzida por grama de sólido volátil reduzida se manteve constante e em torno de 0,54 L. É interessante ressaltar que o autor operou o sistema com temperatura controlada de 30° C e TRH de 20 dias.

Lacerda (1991) trabalhando com TRH de 4,15 dias obteve 0,33 L gás por grama de DQO removida, dos quais 0,26 L era metano. Neste caso também o sistema operou com controle de temperatura.

### **Considerações Finais**

Reconhecendo as diferentes características de crescimento, metabolismo e sensibilidade às variações do meio, entre os grupos acidogênicos e metanogênicos e efetivando a separação das fases, os benefícios para a metanogênese foram evidentes.

O reator metanogênico operou com nível de estabilidade ótimo, evidenciado pela regularidade nos valores efluentes da AV, AL, DQO, concentração de cianeto livre e percentagem de metano na mistura gasosa produzida.

Comparando o número de dias de operação do reator acidogênico com o metanogênico, verifica-se uma diferença de 145 dias. Este fato deveu-se às dificuldades encontradas na montagem e manutenção das condições de operação do reator metanogênico.

O percentual médio de redução da acidez volátil foi de 92,66%, exibindo assim, uma boa performance das bactérias metanogênicas, mesmo quando mantidas em sistema sob temperatura ambiente e sofrendo pequenas variações deste parâmetro.

A obtenção de elevados fatores de conversão da matéria orgânica a gás, com a manutenção de baixa concentração de ácidos voláteis no efluente do sistema é importante, pois significa que esse efluente terá baixas concentrações de DQO, minimizando seu tratamento posterior, quando este se fizer necessário.

As eficiências na remoção de DQO e concentração de cianeto livre foram da ordem de 89% e 61,4%, respectivamente, no reator em questão. Estes resultados se assemelham aos obtidos em sistemas onde a temperatura foi mantida a 32°C.

Os maiores valores de redução de DQO foram obtidos quando a relação AV/AL encontrava-se entre 0,033 e 0,082 e quando o reator era alimentado com maiores cargas orgânicas volumétricas.

O volume de metano produzido por grama de DQO removida foi de 0,32 L, valor este bem próximo ao obtido pela estequiometria de degradação da matéria orgânica.

#### **4.5 - Avaliação da Performance do Tratamento Anaeróbio em Sistema de Duas Fases.**

Projetos de vanguarda de tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos reconhecem as diferentes características entre os grupos produtores e consumidores de ácidos, desenvolvendo processos anaeróbios em dois reatores distintos.

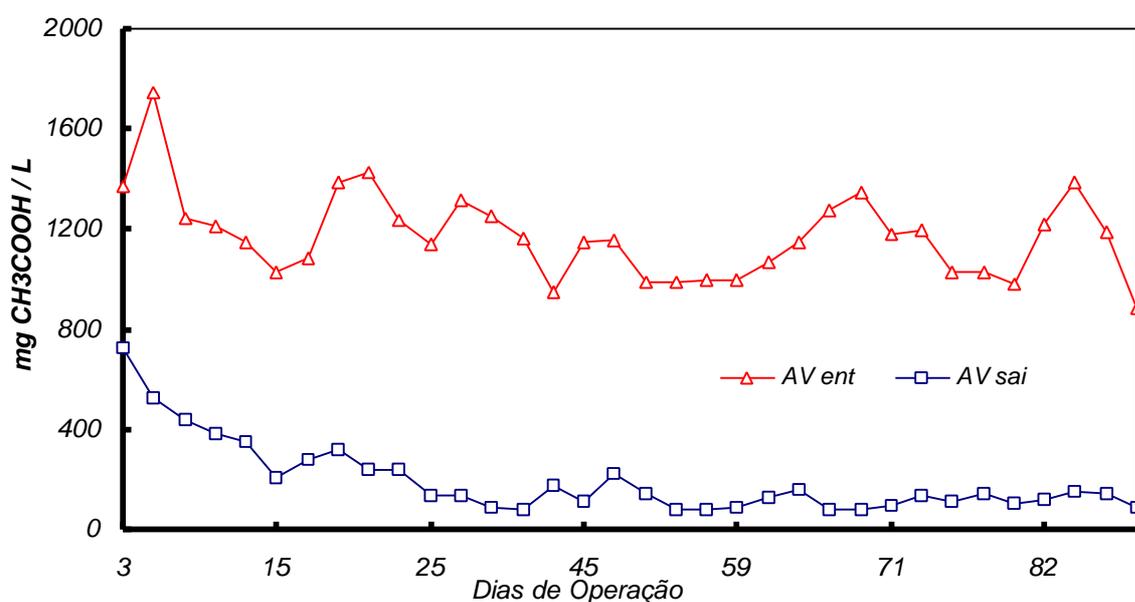
Os benefícios da separação reconhecidos desde 1958, são endossados pelos resultados satisfatórios obtidos da estabilização e otimização do processo de tratamento.

Os resultados dos reatores acidogênico e metanogênico exibidos nos gráficos anteriores, mostram a estabilidade de operação de cada fase, contribuindo para um processo de tratamento estável e eficiente.

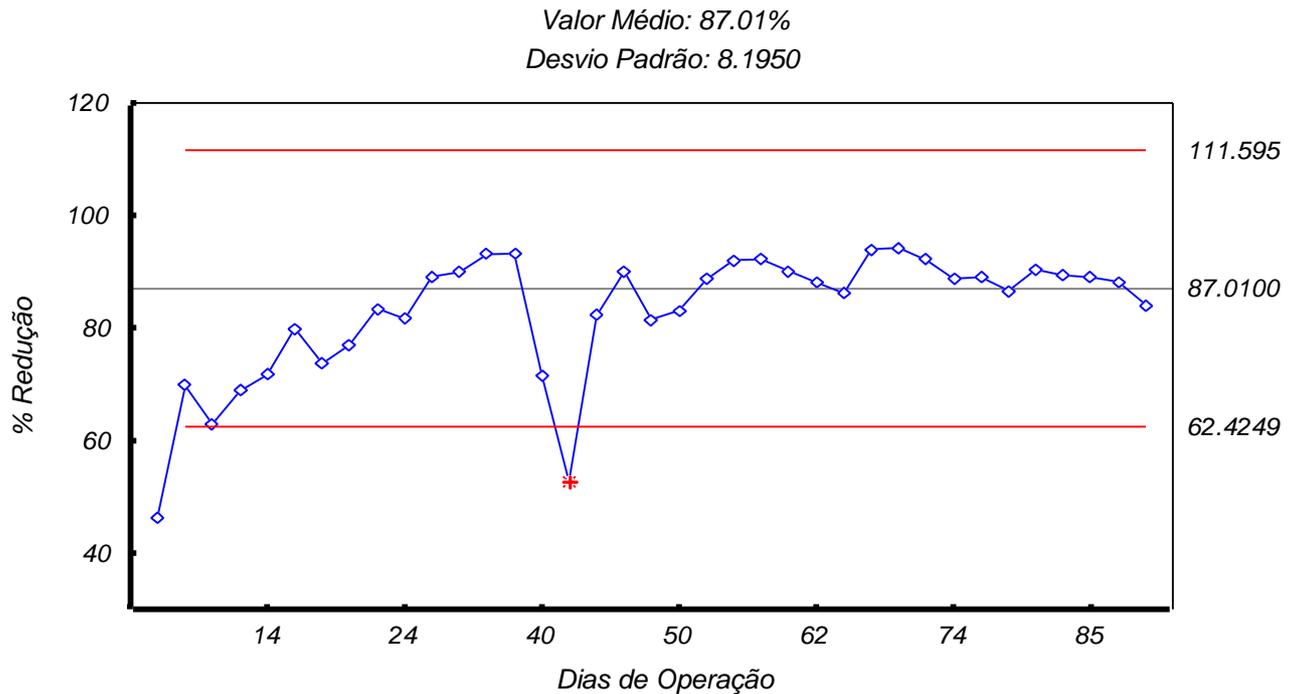
##### **.. Acidez Volátil**

A Figura 4.5.1 apresenta a evolução da acidez volátil à entrada e saída do sistema anaeróbio. Os maiores valores da AV nos primeiros dias de operação, devem-se ao início de operação do reator metanogênico. A partir do 25º dia de operação considera-se que o sistema entrou em regime permanente, verificado pela constância dos valores de concentração da AV do efluente, cuja concentração médio de saída foi de 119,50 mg de  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{L}$ , com desvio padrão de 35,9099.

A concentração de ácidos voláteis atingida pelo sistema demonstra que o equilíbrio se estabeleceu entre as culturas produtoras e consumidoras de ácidos voláteis com a separação física das fases. A manutenção de baixos valores da concentração de ácidos voláteis no efluente tratado, minimiza, ou até mesmo pode eliminar, a necessidade de algum tipo de tratamento posterior.



**Figura 4.5.1** - Evolução da acidez volátil do afluente e efluente no processo anaeróbico em sistema de duas fases.



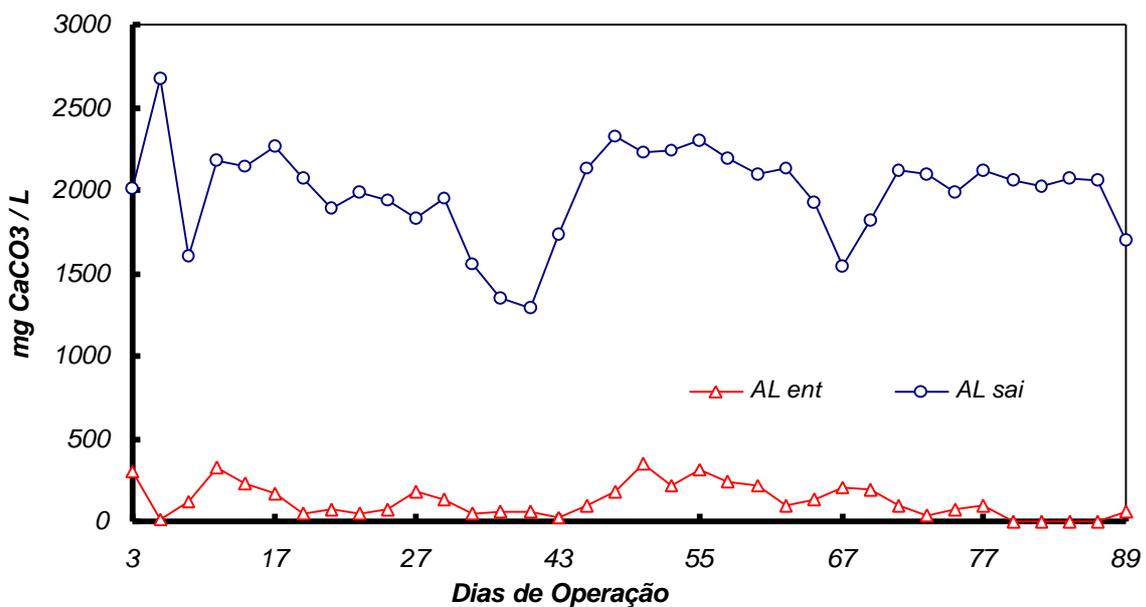
**Figura 4.5.2** - Evolução do percentual de redução da AV no processo anaeróbio em sistema de duas fases.

O sistema de tratamento apresentou um percentual de redução de AV em torno de 87%, verificado na Figura 4.5.2. A carta de controle acusou que no 42º dia de operação, o sistema de tratamento apresentou 53% de redução da AV, ponto este fora de controle provavelmente devido a algum erro experimental, pois destoa totalmente do perfil do processo. Destaca-se também a reprodutibilidade dos percentuais de redução deste parâmetro a partir do 25º dia de operação, desprezando o ponto fora de controle. O período anterior caracterizou-se por uma ascendência gradual do percentual de redução.

## .. Alcalinidade

A Figura 4.5.3 exibe a evolução da alcalinidade no sistema de tratamento. A figura mostra a elevação da AL necessária para o desenvolvimento do processo e para a melhor performance das bactérias pertinentes. A alcalinidade média de saída do sistema foi de 1.993 mg / L., com desvio padrão de 246,2991.

Diante desta evolução, certifica-se da necessidade de adição constante, e bem dosada, de agentes alcalinizantes, pois o sistema por si só não consegue desenvolver o efeito tampão necessário para o processo.



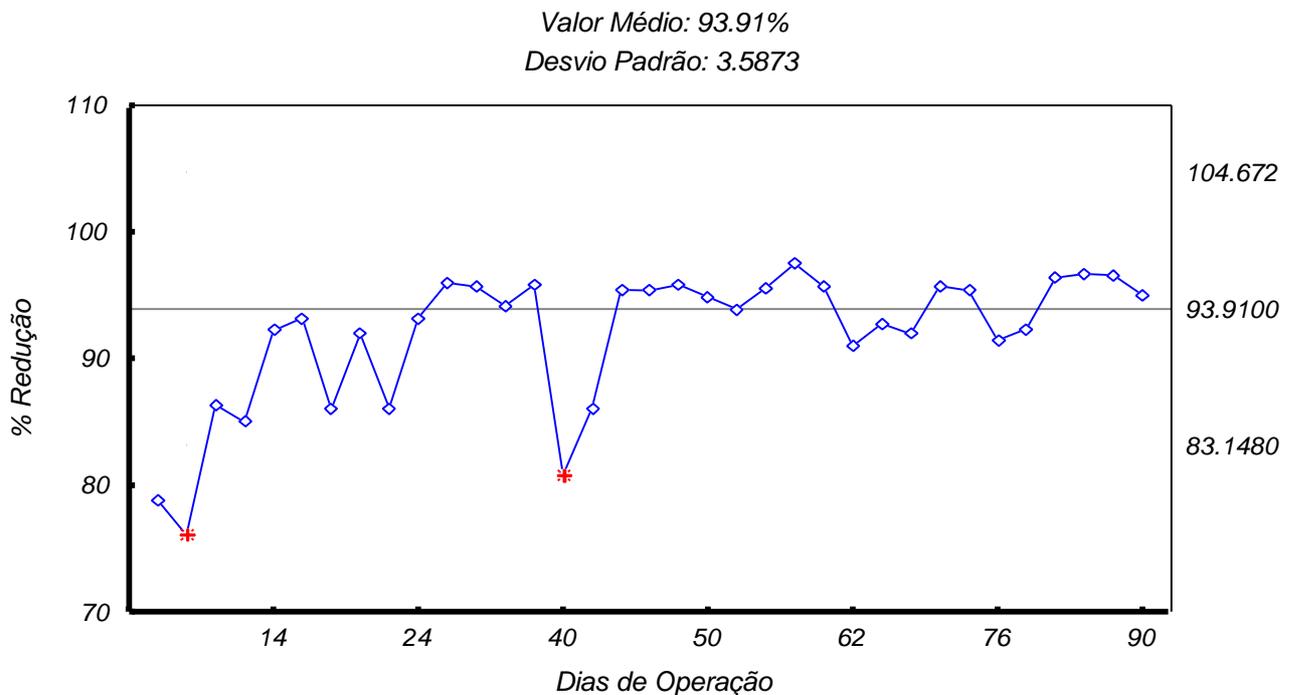
**Figura 4.5.3** - Evolução da alcalinidade do afluente e efluente do processo anaeróbio em sistema de duas fases.

## .. Demanda Química de Oxigênio - DQO

A Figura 4.5.4 apresenta a evolução do percentual de redução de DQO solúvel do sistema onde verifica-se que a eficiência média de redução

foi de 93%. A carta de controle mostrou que no 8º e 40º dias de operação, o sistema reduziu a DQO solúvel num percentual abaixo do limite inferior estabelecido pelo processo. Estes pontos foram devido provavelmente a algum erro experimental ou falha no processo de tratamento, pois não representam o perfil do sistema.

A obtenção de elevados fatores de conversão da matéria orgânica a gás é importante, pois assim sendo esse efluente terá baixas concentrações de DQO, minimizando seu tratamento posterior, quando este se fizer necessário.



**Figura 4.5.4** - Evolução do percentual de redução de DQO solúvel no processo anaeróbico em sistema de duas fases.

Os resultados foram bastante satisfatórios quando comparado aos da literatura. Craveiro (1982) trabalhando com reator do tipo mistura completa, obteve uma redução de DQO de 53,8% com um TRH de 20 dias, na mistura

de lodo de esgoto e lixo. Motta (1985) alcançou percentuais de redução de DQO em torno de 68,3% com TRH de 20 dias, quando utilizou na digestão anaeróbia sistema de fase única e um substrato de 100% de manipueira. Deve-se ressaltar novamente que os autores citados operaram sistemas com temperaturas controladas e com TRH bem acima dos 5 dias do presente trabalho.

Craveiro (1994) trabalhando com substrato de glicose e utilizando um reator UASB com TRH de 4,4 dias e temperatura de 35° C, alcançou percentuais médio de redução de DQO da ordem de 96,9%.

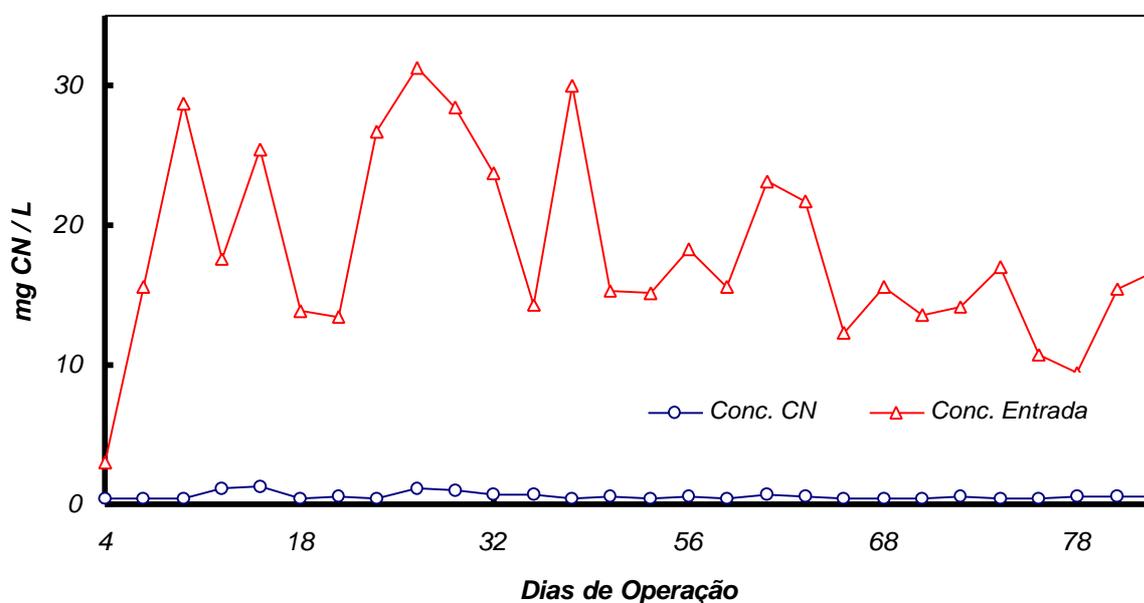
#### **.. Cianeto Livre**

As Figuras 4.5.5 e 4.5.6 apresentam o comportamento de cianeto à entrada e saída do sistema anaeróbio. A concentração média na saída foi de 0,6 mg/L. As variações nas concentrações de entrada não comprometeram a constância dos valores de saída do processo

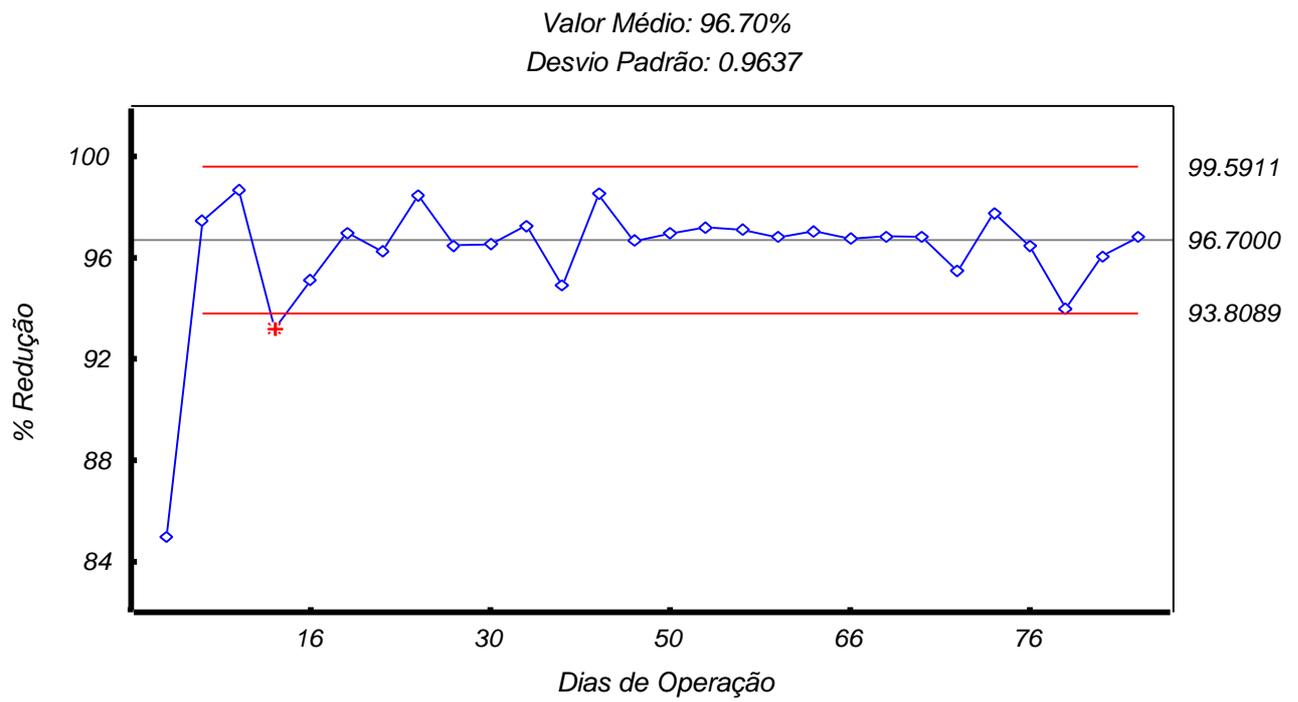
O percentual médio de redução de CN livre no sistema de tratamento foi de 97%, verificado na Figura 4.5.6. A carta de controle apresentou apenas um único ponto fora do intervalo confiável, esse provavelmente devido a alguma queda da eficiência do sistema de tratamento, pois encontra-se bem próximo ao limite mínimo.

Os percentuais de redução obtidos com o sistema foram satisfatórios, semelhantes e por vezes melhores que os encontrados na literatura. Motta (1985) em sistema anaeróbio de fase única alcançou resultados próximos de redução de CN, ao obtido no presente trabalho, 97,9%. O maior percentual de redução atingido por Fernandes JR (1989) foi de 41,7%.

A curva do percentual de redução apresentou-se estável, sem grandes oscilações, evidenciando que as elevadas concentrações de cianeto afluente não desestabilizaram o processo de tratamento.



**Figura 4.5.5** - Evolução da concentração de cianeto livre à entrada e saída do processo anaeróbico em sistema de duas fases.



**Figura 4.5.6** - Evolução do percentual de redução de cianeto livre no processo anaeróbico em sistema de duas fases.

## **5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

*Reconhecidas as diferentes características de crescimento, metabolismo e sensibilidade às variações do meio, das bactérias acidogênicas e metanogênicas e efetivando a separação de seus desenvolvimentos, a proposta de tratamento anaeróbio da manipueira com separação física das fases mostrou-se altamente viável.*

*As principais conclusões tomadas referentes ao processo anaeróbio, em regime contínuo, em sistema de duas fases do resíduo da industrialização da mandioca, são apresentadas a seguir:*

- Com o desenvolvimento da acidogênese independente da metanogênese foi possível criar condições favoráveis para uma melhor atividade das populações microbianas ali presentes. Na etapa acidogênica transcorrida com pH entre 5,0 a 5,5 foi possível aumentar a concentração da acidez volátil em até 58%, favorecendo a redução de DQO para uma maior produção de metano na etapa seguinte.*
- A alcalinidade desenvolvida na acidogênese quando comparada à desenvolvida na metanogênese, mostrou que a primeira fase prepara o efluente para uma melhor atuação das metanobactérias, viabilizando o tamponamento próximo ao requerido pelas mesmas.*
- A manipueira depois de submetida a acidogênese sofreu uma redução de 90% da concentração de cianeto livre, fato este que será refletido num bom desenvolvimento da metanogênese.*

- A performance da metanogênese foi bastante satisfatória, destacada pela boa reprodutibilidade dos parâmetros de saída do efluente do reator. O percentual médio de redução dos ácidos voláteis foi da ordem de 92%, com uma redução de DQO de 89%.
- O pH do meio pode ter interferido de forma favorável na redução da concentração de cianeto livre, pois durante a metanogênese o percentual de redução deste radical foi de 61%.
- A maior sensibilidade das metanobactérias às diferentes concentrações de cianeto livre foi evidenciada. As variações das concentrações de cianeto livre na entrada do reator metanogênico se refletiram numa oscilação do percentual de redução deste radical, fato este não verificado durante a operação do primeiro reator.
- O processo de tratamento anaeróbio da manipueira com separação de fases, em regime contínuo, pode ser considerado bastante eficiente com reduções de DQO, acidez volátil e cianeto livre da ordem de 94%, 87% e 97%, respectivamente.
- O volume de gás produzido foi de 0,5 L por grama de DQO removida, com um percentual de 64% de metano. O volume de metano produzido por grama de DQO removida foi da ordem de 0,32 L, valor este bastante próximo ao obtido pela estequiometria da reação de degradação de matéria orgânica.
- A performance do processo de tratamento anaeróbio com separação de fases foi bastante semelhante às performances de processos que operaram com temperatura controlada e tempos de retenção hidráulica superiores.

Trabalhando separadamente com as etapas anaeróbias, pode-se ter controle sobre cada uma delas, de modo que a otimização de uma das fases não compromete necessariamente o desenvolvimento da outra. Os

*resultados anteriormente apresentados confirmam uma idéia levantada desde a década de 50 e que não mereceu grande destaque por parte dos pesquisadores da área.*

*Sugere-se no entanto, como continuidade de pesquisa, a verificação da possibilidade de utilização de reator tipo híbrido na etapa acidogênica, como forma de levar uma maior estabilidade ao processo.*

*Ainda na acidogênese, outra sugestão seria uma classificação e quantificação dos ácidos voláteis produzidos com acidificação da matéria para maiores elucidações da metanogênese; desenvolvimento de um aparato eficiente de coleta do gás, para identificação dos gases produzido nesta etapa.*

*Para um melhor entendimento do processo de redução da concentração de cianeto livre, uma sugestão seria o acompanhamento do nitrogênio amoniacal nas entradas e saídas dos reatores e uma avaliação do percentual de redução deste radical em meios com diferentes pH's.*

*Na metanogênese uma significativa contribuição seria a adoção de um sistema de controle e ajuste automático nos valores de pH do meio. e o desenvolvimento de um sistema confiável de coleta de gás.*

*Enfim, espera-se que este trabalho tenha permitido avançar na compreensão do desenvolvimento do processo anaeróbio em sistema de duas fases e que sua potencialidade de aplicação, principalmente para o tratamento de resíduos orgânicos, possa se constituir numa relevante motivação para a continuidade das pesquisas neste campo.*

## ***BIBLIOGRAFIA***

**BIBLIOGRAFIA**

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater (APHA)*, 14<sup>o</sup> ed., Washington D.C., 1975. 1134 pp.
- BRANCO, S.M. - *A dinâmica de populações microbiológicas na estabilização aeróbia de resíduos orgânicos de fecularias de mandioca. Rev. Saúde públ., São Paulo, vol. 1, nº 2, pp.126-140, 1967.*
- CEREDA, M.P.; BRASIL, O.G.; FIORETO, A.M.C. - *Microrganismos com respiração resistente ao cianeto isolados de líquido residual de fecularia. Phyton, vol. 41, nº12, pp.197-201, 1981.*
- CEREDA, M.P. - ***Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil.*** São Paulo, Editora Paulicéia, 1994. 174 pp.
- CEREDA, M.P.; BONET, A.F.; VALLÉS, S.; ALBEROLA, J. - *Tratamento Anaeróbio em Duas Fases, de Suspensões Amiláceas II. Fase Metanogênica. Influência da adição de CN. Rev. Microbiol., São Paulo, vol. 21, nº 1, pp. 73-78, 1990.*
- CEREDA, M.P.; FLORS, A.; VALLÉS, S.; & ALBEROLA, J. - *Tratamiento anaerobio en dos fases de suspensiones amiláceas. I. Fase acidogénica. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., vol. 26, nº1, pp. 101-109, 1986.*

- CHERNICHARO, C.A.L. & AROEIRA, R.M. - Metodologia para avaliação da alcalinidade em processos anaeróbios. Rev. Bio-Engenharia Sanitária e Ambiental, Ano III, nº 2, pp. 31-36, 1994.
- COHEN, A; ZOETEMEYER, R.J.; VAN DEURSEN, A.; VAN ANDEL, J.G. - Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. Water Research, vol. 13, pp. 571-580, 1979.
- CONCEIÇÃO, A.J. - **A Mandioca**. 3ª ed., São Paulo, Livraria Nobel, 1986. 382 pp.
- CORBELLINI, P.A. - Estudos preliminares sobre a digestão anaeróbia em duas fases com substrato sintético à base de glicose. Rev. Bio-Engenharia Sanitária e Ambiental, Ano III, nº 1, pp. 11-21, 1994.
- CRAVEIRO, A.M. - **Desempenho e estudos cinéticos de biodigestores híbridos com diferentes porcentagens de enchimento**. São Paulo, 1994. (Tese de Doutorado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo). 246 pp.
- CRAVEIRO, A.M. - **Influência da proporção de lixo e lodo de esgoto no processo de digestão anaeróbica desses resíduos**. São Paulo, 1982. (Tese de Mestrado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo). 136 pp.
- FARIA JR, A.S. - **Estudos Sobre o Tratamento de Águas Residuárias de Fecularias de Mandioca**. São Carlos, 1978. (Tese de Mestrado - Escola de Engenharia, Universidade de São Carlos). 255 pp.

- FATHEPURE, B.Z. - Factors Affecting the methanogenic activity of *Methanothrix soehngenii* VNBF. Applied and Environmental Microbiology, vol. **53**, nº 12, pp. 2978-2982, 1987.
- FERNANDES JR, A. - **Ocorrência de instabilidade e forma de seu controle na digestão anaeróbia de manipueira em reator de bancada de mistura completa.** Botucatu, 1989. (Tese de Mestrado - Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP). 118 pp.
- FERNANDES JR, A. & CEREDA, M.P. - Controle da instabilidade da digestão anaeróbia de manipueira em reator de mistura completa - I. Neutralização do substrato. Energia na Agricultura, Botucatu, Vol. **5**, Nº1, pp.5-10, 1990.
- FERNANDES JR ,A. & CEREDA, M.P. - Controle da instabilidade da digestão anaeróbia de manipueira em reator de mistura completa - II. Influência de suporte físico. Energia na Agricultura, Botucatu, Vol. **5**, Nº1, pp. 39-43, 1990a.
- FERNANDES JR ,A. & CEREDA, M.P. - Controle da instabilidade da digestão anaeróbia de manipueira em reator de mistura completa - III. Neutralização do lodo do reator. Energia na Agricultura, Botucatu, Vol. **5**, Nº2, pp. 24-28, 1990b.
- GHOSH, S. & KLASS, D.L. - Two-phase anaerobic digestion. Process Biochemistry, Rickmansworth, vol. **13**, nº 4, pp. 15-24, 1978.

- HANAOKI, K.; MATSUO, T.; NAGASE, M.; TABATA, Y. - Evaluation of effectiveness of two-phase anaerobic digestion process degrading complex substrate. Wat. Sci. Tech., vol. **19**, pp. 311-322, 1987.
- HERSHEY, C.H. - **Mejoramiento Genético de la Yuca em América Latina**. 1ª ed., Centro Internacional de Agricultura Tropical - CIAT, Cali, Colombia. p. xvi, 1991. 426 pp.
- HESS, M.L. - Tratamento de Despejos de Fecularias de Mandioca por Oxidação Biológica. Rev. DAE, São Paulo, vol. **23**, f. 46, pp 29-35, 1962.
- KIEHL, E.J. - **Fertilizantes Orgânicos**. Editora Agronômica "CERES" Ltda., São Paulo, 1985. 429 pp.
- LACERDA, T.H.M. - **Estudo cinético da fase metanogênica de substrato de manipueira**. Botucatu, 1991. (Tese de Mestrado - Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP). 91 pp.
- LA IGLESIA, M.R. - Apresentação dos novos conceitos de biodigestores para diminuição do tempo de retenção hidráulica. Rev. Microbiol., São Paulo, vol. **16**, nº1, pp.76-82, 1985.
- LAMO, P.R. & MENEZES, T.J.B. - Bioconversão das Águas Residuais do Processamento de Mandioca para Produção de Biomassa. Col.ITAL, Campinas, vol. **10**, pp.1-14, 1979.

- LETTINGA, G & POL, L.H. - *New technologies for anaerobic waste water treatment. POST-CONFERENCE INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, São Paulo 1986.*
- MOO-YOUNG, M. & FARQUHAR, G.J. - **Waste Treatment and Utilization - Theory and Practice of Waste Management.** 1ª ed., Great Britain, London, 1979. 565 pp.
- MOTTA, L.C. & CEREDA, M.P. - *Utilização da Manipueira da Mandioca (Manihot esculenta, Crantz) em Digestão Anaeróbia. Energia na Agricultura, Botucatu, vol. 3, f. 2, pp. 25-33, 1987.*
- MOTTA, L.C.; CEREDA, M.P. & TAKAHASHI, M. - *Utilização da Casca de Mandioca (Manihot esculenta, Crantz) em Digestão Anaeróbia. Energia na Agricultura., Botucatu, vol. 2, f. 1, pp. 25-33, 1987.*
- MOTTA, L.C. - **Utilização de Resíduos de Industrialização de Farinha de Mandioca em Digestão Anaeróbia.** Botucatu, 1985. (Tese de Mestrado - Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP). 119 pp.
- NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ - **Método químicos e físicos para análises de alimentos.** Vol. 1, 3ª ed.. São Paulo, Editoração Débora D. Estrella Rebocho, 1985. 325 pp.
- NOVAES, R.F.V. - *Microbiology of anaerobic digestion. Wat. Sci. Tech. , vol. 18, nº 12, pp. 1-14, 1986.*

- POHLAND, F.G. & GHOSH, S. - *Developments in anaerobic stabilization of organic wastes - the two-phase concept.* Environmental Letters , vol. **1**, nº 4, pp. 255-266, 1971.
- RAMALHO, R.S. - **Introduction to wastewater treatment process.** New York, Academic Press, 1977. 409 pp.
- SILVA, M.O.S.A. - **Análises Físico-Químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgotos.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, São Paulo, 1977. 226 pp.
- SOUZA, M.E. - *Criteria for the utilization, design and operation of UASB reactors.* POST-CONFERENCE INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES, São Paulo 1986.
- TAKAHASHI, M. - *Aproveitamento da manipueira e de resíduos do processamento da mandioca.* Inf. Agropec., vol. **13**, nº 145, pp. 83-87, 1987.
- TAVARES, C.R.G. - **Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reatores de leito fluidizado trifásico.** Rio de Janeiro, 1992. (Tese de Doutorado - COPPE / UFRJ). 203 pp.
- TELLES, F.F. - *Técnicas de liberação do HCN e toxidez cianogênica das mandiocas.* Inf. Agropec., vol. **13**, nº 145, pp. 18-22, 1987.
- VALLÉS, S.; FLORS, A.; LEQUERICA, L.; MADARRO, A. - *Producción de metano por fermentación anaerobia.I. Descripción del proceso.* Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., Vol. **20**, f. 2, pp. 189-207, 1980.

VIEIRA, S.M.M. & SOUZA, M.E. - Métodos analíticos para o acompanhamento da biodigestão”, Energia Font. Altern., vol. 3, nº 15, pp. 26-36, 1981.

WETZEL, R.G. & LIKENS, G.E. - **Limnological analysis**. 2ª ed., 1990. 391 pp.

## ***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 h) e taradas (P<sub>1</sub>). Pesar 20g do material homogeneizado ou 20 mL se for líquido (P<sub>2</sub>). Levar a cápsula à estufa a 100°C, até secagem completa (cerca de 2 horas). Esfriar em dessecador e pesar (P<sub>3</sub>).*

### Cálculo

$$\text{Peso da amostra} = P_2 - P_1$$

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(P_2 - P_1) - (P_3 - P_1)}{(P_2 - P_1)} \times 100$$

$$\text{Sólidos Totais (\%)} = 100 - \text{Umidade (\%)}$$

*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 (P<sub>4</sub>).*

### Cálculo

$$\text{Sólidos voláteis (\%)} = \frac{P_3 - P_4}{P_2 - P_1} \times 100$$

## 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 ate 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 formula abaixo para calcular a alcalinidade total em CaCO<sub>3</sub>.*

$$\text{Alcalinidade (mgCaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{ac} \times N \times 50.000}{V_{amost}}$$

*N = normalidade do ácido*

*V<sub>ac</sub> = volume da ácido utilizado na titulação*

*V<sub>amostr</sub> = volume de amostra*

*A mesma amostra é utilizada na determinação de acidez volátil.*

- Continua-se adicionando ácido sulfúrico 0,02N, 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 ate a temperatura ambiente.
- Usando uma solução de NaOH 0,1N (ou 0,05N) 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 soda será o gasto na titulação

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

$N$  = normalidade do NaOH

$V_{\text{soda}}$  = volume de NaOH utilizado na titulação

$V_{\text{amost}}$  = 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 100°C, 167 mL de  $H_2SO_4$  e 500 mL de água destilada, esperar esfriar, 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 ( $DQO < 600mg O_2^{-1}$ ); 3,5 mL de solução de catálise. Fechar e misturar 2 a 3 vezes. Colocar no reator (COD-REACTOR HACH) a 150°C durante 2 horas. Ler a absorbância à 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O); 0,8 partes de selênio metálico em pó.*
- ♦ *NaOH concentrado - Dissolva 400 g de NaOH, em um litro de água destilada (40%)*
- ♦ *Sol. de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>): 4% p/v (500 mL de sol., 20 g de ác. bórico)*
- ♦ *Sol. indicadora de sol.alcoólica de verde de bromocresol 0,1% em etanol (preparar 25 mL, 0,025g de vermelho de metila).*
- ♦ *Sol. indicadora de vermelho dimetila 0,1% em etanol (preparar 25 mL, 0,025g de verde de bromocresol).*

*Sol. de HCl 0,02N, 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 ao 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 sol. de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + indicador (15 mL de vermelho de metila e 6 mL de verde de bromocresol) e adaptar ao conjunto de destilação para receber o NH<sub>3</sub>. A ponta do condensador deve ser introduzida na sol., a fim de evitar perda da amônia.

- Destilar o conteúdo, até que algumas gotas de destilação não apresentem reação com o reativo Nessler (K<sub>2</sub>Hgl<sub>4</sub>), 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

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

$V_{ac}$  = volume do ácido utilizado na titulação

$N$  = normalidade do ácido

$f_{ac}$  = fator de padronização do ácido

$P_{amost}$  = 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

- ♦ *Bicromato de potássio 1N: dissolver 49,04 g de  $K_2Cr_2O_7$  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 ácido sulfúrico concentrado; deixar decantar e transferir o sobrenadante para frasco conta-gota.*
- ♦ *sulfato ferroso 1N: dissolver 278 g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  em água, juntar 15 mL de ácido sulfúrico concentrado e diluir a 1 L.*
- ♦ *padronizar contra  $K_2Cr_2O_7$  1N; este reagente é instável, devendo ser recém-padronizado.*

### Determinação

*Tomar 0,2 g da amostra em erlenmeyer de 500 mL, juntar 20 mL de  $K_2Cr_2O_7$  e a seguir 40 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar por 1 minuto e deixar 30 minutos em repouso; adicionar 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico e 1 mL de difenilamina ou ácido*

*difenilamina sulfônico ou sulfonato de bário a 1% em solução aquosa; titular o excesso de oxidante com solução de sulfeto ferroso 1N até o ponto de viragem que é do púrpura ou azul para o verde.*

*Cáculo*

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

*sendo:*

*V<sub>1</sub> = volume em mL de bicromato de potássio 1N*

*V<sub>2</sub> = volume em mL de sulfato ferroso 1N*

*P = peso da amostra tomada*

## ANEXO 6

*Condições operacionais para determinação da composição da mistura gasosa produzida.*

*Detecção em Cromatógrafo gasoso com detector de Condutividade térmica.*

*Condições de Operação:*

*Coluna: Porapak - Q de aço inox, 6' x 1/8 pol, 80/100 mesh*

*Gás arraste: Hélio (99,95% pureza) com vazão de 40mL/min.*

*Temperatura: injetor: 100°C; detector: 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% de metano, 35% de CO<sub>2</sub>, 8,0% de nitrogênio e 2,0% 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 1.000 mL, pipetas de 25 mL, espectrofotômetro ou fotocolorímetro; proveta.*

### *Reagentes*

♦ *Solução de vanado - molibdato de amônio*

*20,0 g molibdato de amônio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;*

*1 g de Vanadato de amônio  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ;*

*140 mL de ác. nítrico concentrado.*

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

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

*Observação : este reativo é estável por 3 meses.*

“ *Solução de estoque de fosfato*

*0,9587g de fosfato ácido de potássio  $(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ , seco a  $105^\circ\text{C}$ ;*

água até completar 500 mL;

“ Solução padrão de fosfato

50 mL de solução estoque de fosfato;

água até completar 250 mL, (1 mL desta sol. = 0,2 mg de  $P_2O_5$ ).

### *Procedimento*

- *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 25 mL de vanado-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 ác. clorídrico (1+1), transfira para um balão volumétrico de 100 mL e complete o volume com água. Pipete uma alíquota (que deve ser proporcional à quantidade de fosfato presente na amostra) em 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 absorvância.

## ANEXO 8

*Metodologia para determinação da concentração de Cianeto Livre, através do método da Potenciometria Direta, utilizando eletrodo seletivo a cianeto, segundo a 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 DMPH- 3 Precisão Relativa:*

*+/- 0,001 pH ; 0,1 mV*

### *Técnica da Curva de Calibração:*

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

*- Adiciona-se 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 vértice ou de bolhas de ar.*

*- Adiciona-se incrementos da solução padrão  $0,9615 \times 10^{-2} M$  conforme especificado na tabela, com um 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 uma nova curva de calibração.*

*-Lava-se os eletrodos por 20 minutos com H<sub>2</sub>O deionizada, com agitação magnética, e seca-se com lenço de papel.*

*- Insere-se os eletrodos na amostra. Cada 100 mL de amostra deverá conter 1mL 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 sulfetos - Método Volumétrico, conforme metodologia descrita no Standard Methods for the examinations of Water and Wasterwater - 14º Ed., Washington D.C. 1975.*

*O objetivo deste teste é determinar a concentração de sulfeto da amostra pelo método volumétrico, iodométrico. É indicado para concentrações de sulfeto maiores que 1,0 mg. L<sup>-1</sup>.*

*Reagentes:*

*a) Solução de Tiosulfato de sódio 0,025 N padronizada:*

*Dissolver 6,205 g de Tiosulfato de sódio, p.a. em água destilada recém-fervida e esfriada, e completar a 1000 ml em balão volumétrico. Padronização: Num erlenmeyer colocar 2 g KI e 100 ml de água destilada. Adicionar 10 ml de solução de ácido sulfúrico 1:1 e 20 ml de solução padrão de dicromato de potássio . Deixar a mistura no escuro por 5 minutos e diluir a aproximadamente 400 ml. Titular com a solução de Tiosulfato de sódio. Preservar a solução pela adição de 0,4 g de Hidróxido de Sódio por litro, e guardar em frasco escuro.*

*b) Solução de iodo 0,025 N padronizada.*

*Dissolver 20-25 g de iodeto de potássio , p.a., em cerca de 100 ml de água destilada, e adicionar 3,2 g de iodo, p.a. Após a dissolução, diluir a 1000 ml. Padronizar por titulação com Tiosulfato de sódio 0,025 N, usando amido como indicador.*

*Padronização:*

*Pipetar volumetricamente 25 mL de iodo em um erlenmeyer. Acidificar com ácido acético, acrescentar indicador amido e titular com tiosulfato de sódio. O ponto de viragem é da coloração azul para incolor.*

*Cálculo:*

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

*V<sub>1</sub> = Volume de Tiosulfato de sódio*

*N<sub>1</sub> = Normalidade exata do Tiosulfato de sódio*

*V<sub>2</sub> = Volume exato de iodo*

*N<sub>2</sub> = Normalidade do iodo procurada.*

*c ) Solução de Amido à 1%:*

*Pesar 10 g de amido solúvel, p.a., preparar uma pasta na quantidade mínima possível de água destilada e adicioná-la a 800 ml de água destilada fervendo, agitando sempre. Diluir a 1 L, ferver por alguns minutos e deixar em repouso por uma noite, coberto. Usar o sobrenadante, preservando-o com algumas gotas de tolueno.*

*d ) Acetato de Zinco saturado*

*Pesar 45 g de acetato de zinco (  $Zn ( C_2 H_3 O_2 )_2$  ) .  $H_2 O$  , adicionar 100 mL de água destilada e deixar agitando com um agitador magnético por aproximadamente 30 min.*

*e ) Hidróxido de Sódio 6 N*

*Pesar 240 g de NaOH e completar com água destilada para 1 L.*

*f ) Ácido Clorídrico 1 : 1*

*Procedimento:*

*Pipetar volumetricamente 25 mL da amostra ( ou um volume maior, se a concentração de sulfeto estimada for muito baixa ) para um bequer que contenha 2,0 mL de acetato de zinco saturado.*

*Adicionar 1,0 mL de hidróxido de sódio. Filtrar por sucção com papel de fibra de vidro, com lavagem sucessivas do bequer utilizando água destilada e passar estas águas de lavagem pelo filtro. Descartar o filtrado.*

*Adicionar o papel de filtro com o precipitado a um erlenmeyer contendo 25,0 mL de iodo 0,025 N acidificado com 5,0 mL de HCl 1: 1 ( se o iodo descorar adicionar mais 25,0 mL de iodo ).*

*Titular o excesso de iodo com tiosulfato de sódio 0,025 N, usando amido como indicador.*

*Cálculo:*

$$S^{=} \text{ ( mg/L ) } = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times Eq \times 1000}{A}$$

*onde:*

*N<sub>1</sub> = Normalidade exata da solução de iodo*

*V<sub>1</sub> = Volume da solução de iodo*

*N<sub>2</sub> = Normalidade exata da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

*V<sub>2</sub> = Volume de Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub> O<sub>3</sub> gasto na titulação*

*Eq = Equivalente grama do sulfeto ( 16,0 )*

*A = Volume da amostra*

## **ANEXO 10**

*A técnica utilizada na determinação das concentrações de Na, Fe, Zn e Cr para caracterização da manipueira utilizada no experimento foi a absorção atômica.*

*Para a realização destas análises foi utilizado um espectrômetro de absorção de chama da marca Varian modelo SpectrAA - 10 PLUS.*

## ANEXO 11

**Tabela 11.1 - Resultados das análises de concentração de acidez volátil no reator acidogênico.**

<i>Data ent</i>	<i>D.Oper.eNT</i>	<i>AV ent(mg/L)</i>	<i>Data Sai</i>	<i>D.Oper.</i>	<i>AV sai(mg/L)</i>	<i>% ACIDIFIC</i>
29/out	44	489.72	30/out	45	753.02	53.77
31/out	46	542.19	01/nov	47	819.49	51.14
04/nov	50	551.73	05/nov	51	658.26	19.31
06/nov	52	652.854	07/nov	53	763.20	16.90
10/nov	56	788.64	11/nov	57	1025.55	30.04
12/nov	58	839.52	13/nov	59	905.03	7.80
14/nov	60	857.328	15/nov	61	899.94	4.97
22/nov	68	693.24	23/nov	69	923.79	33.26
26/nov	72	795	27/nov	73	954.00	20.00
28/nov	74	839.52	29/nov	75	998.52	18.94
09/dez	85	1055.76	10/dez	86	1316.52	24.70
11/dez	87	1065.3	12/dez	88	1475.52	38.51
13/dez	89	1023.96	14/dez	90	1570.92	53.42
15/12	91	1017.6	16/dez	92	1542.30	51.56
07/jan	113	928.56	08/jan	115	1341.32	44.45
14/jan	120	947.64	15/jan	122	1405.56	48.32
17/jan	123	947.64	18/jan	125	1345.14	41.95
21/jan	127	1087.56	22/jan	129	1647.24	51.46
23/jan	129	998.52	24/jan	131	1638.97	64.14
29/jan	135	954	30/jan	137	1516.86	59.00
31/jan	137	903.12	01/fev	139	1472.34	63.03
02/fev	139	954	03/fev	141	1590.00	66.67
04/fev	141	890.4	05/fev	143	1558.20	75.00
10/fev	147	931.74	11/fev	149	1431.00	53.58
12/fev	149	988.98	13/fev	151	1469.16	48.55
14/fev	151	915.84	15/fev	153	1113.00	21.53
28/fev	165	1208.4	29/fev	167	1974.78	63.42
01/mar	167	1469.16	02/mar	169	1917.54	30.52
03/mar	169	1373.76	04/mar	171	1621.80	18.06
05/mar	171	1252.92	06/mar	173	2073.36	65.48
07/mar	173	1742.64	08/mar	175	2012.94	15.51
09/mar	175	1240.2	10/mar	177	1605.90	29.49
11/mar	177	1208.4	12/mar	179	1399.20	15.79
13/mar	179	1151.16	14/mar	181	1914.36	66.30
15/mar	181	1030.32	16/mar	183	1704.48	65.43
17/mar	183	1081.2	18/mar	185	1306.98	20.88
21/mar	187	1424.64	22/mar	189	1679.04	17.86

23/mar	189	1233.84	24/mar	191	1513.68	22.68
25/mar	191	1138.44	26/mar	193	1583.64	39.11
27/mar	193	1316.52	28/mar	195	1605.90	21.98
31/mar	197	1093.92	01/abr	199	1389.66	27.03
02/abr	200	1090.74	03/abr	201	1424.64	30.61
08/abr	205	1176.6	09/abr	207	1860.30	58.11
10/abr	207	1087.56	11/abr	209	1882.56	73.10
16/abr	213	1157.52	17/abr	215	1761.72	52.20
24/abr	221	985.8	25/abr	223	1726.74	75.16
26/abr	223	998.52	27/abr	225	1548.66	55.10
28/abr	225	992.16	29/abr	227	1637.70	65.06
30/abr	227	1068.48	01/mai	229	1685.40	57.74
04/mai	231	1030.32	05/mai	233	1567.74	52.16
10/mai	237	1176.6	11/mai	239	1831.68	55.68
14/mai	241	1030.32	15/mai	243	1659.96	61.11
16/mai	243	1023.96	17/mai	245	1782.00	74.03
19/5	246	983.4	20/mai	248	1514.70	54.03

**Tabela 11.2 - Resultados das análises da alcalinidade do reator acidogênico.**

<i>Data ent</i>	<i>D. Oper.ent</i>	<i>AL ent.(mg/L)</i>	<i>Data sai</i>	<i>D. Oper.sai</i>	<i>AL sai(mg/L)</i>
29/out	44	256.9	30/out	45	706.48
31/out	46	220.2	01/nov	47	700.60
04/nov	50	280.755	05/nov	51	948.70
06/nov	52	0	07/nov	53	1058.80
08/nov	54	0	09/nov	55	1212.94
10/nov	56	0	11/nov	57	1187.25
12/nov	58	43.1225	13/nov	59	1083.38
14/nov	60	16.515	15/nov	61	1286.34
22/nov	68	0	23/nov	69	1350.68
28/nov	74	80.74	29/nov	75	1308.48
11/dez	87	101.52	12/dez	88	913.68
13/dez	89	33.46	14/dez	90	868.56
15/12	91	52.58	16/dez	92	996.40
19/12	95	119.5	20/dez	96	853.52
02/jan	109	131.45	03/jan	110	926.68
23/jan	130	280.00	24/jan	131	1099.75
25/jan	132	206.70	26/jan	133	1118.30
27/jan	134	74.20	28/jan	135	1144.80
31/jan	138	0.00	01/fev	139	1176.60
02/fev	140	76.85	03/fev	141	1166.00
04/fev	142	159.00	05/fev	143	1166.00
10/fev	148	222.60	11/fev	149	927.50
12/fev	150	185.50	13/fev	151	927.50
01/mar	168	290.50	02/mar	169	1033.50
03/mar	170	301.00	04/mar	171	987.00
05/mar	172	42.00	06/mar	173	1106.00
07/mar	174	7.00	08/mar	175	1172.50
15/mar	182	231.65	16/mar	183	963.50
3/19/1996*	186	43.05	20/mar	187	1176.70
21/mar	188	68.90	22/mar	189	1049.40
23/mar	190	53.00	24/mar	191	1192.50
25/mar	192	74.20	26/mar	193	1123.60
27/mar	194	185.50	28/mar	195	1123.60
29/mar	196	127.20	30/mar	197	1014.95
31/mar	198	0.00	01/abr	199	969.90
02/abr	200	0.00	03/abr	201	954.00
04/abr	202	48.60	05/abr	203	904.50
16/abr	214	183.60	17/abr	215	1155.60
26/abr	224	243.00	27/abr	225	1118.30
28/abr	226	216.00	29/abr	227	1128.90
30/abr	228	91.80	01/mai	229	1203.10

<i>02/mai</i>	230	135.00	<i>03/mai</i>	231	1206.90
<i>04/mai</i>	232	74.20	<i>05/mai</i>	233	1123.20
<i>06/mai</i>	234	204.05	<i>07/mai</i>	235	1017.60
<i>08/mai</i>	236	198.75	<i>09/mai</i>	237	1224.30
<i>12/mai</i>	240	31.80	<i>13/mai</i>	241	1187.20
<i>14/mai</i>	242	70.20	<i>15/mai</i>	243	1161.00
<i>16/mai</i>	244	97.20	<i>17/mai</i>	245	1155.60
<i>19/5</i>	247	0.00	<i>20/mai</i>	248	993.60
<i>21/5</i>	249	0.00	<i>22/mai</i>	250	918.00
<i>23/5</i>	251	0.00	<i>24/mai</i>	252	918.00
<i>26/5</i>	254	0.00	<i>27/mai</i>	255	772.20
<i>28/5</i>	256	64.80	<i>29/mai</i>	257	761.40

**Tabela 11.3 - Resultados das análises de DQO no reator acidogênico.**

<i>Data sai</i>	<i>D.Oper sai</i>	<i>DQO(mg/L) Sai</i>	<i>% Red DQO</i>
30/out	45	2504.5918	16.51
01/nov	47	2270.8299	24.31
05/nov	51	2537.9863	15.40
07/nov	53	2270.8299	24.31
09/nov	55	2471.1972	17.63
23/nov	69	1803.3061	39.89
27/nov	73	2204.0407	26.53
11/dez	86	3272.6666	27.27
12/dez	87	2604.7754	42.12
13/12	88	2738.3536	39.15
16/dez	91	2771.7482	38.41
03/jan	109	2938.721	34.70
12/jan	118	2738.3536	39.15
15/jan	121	2905.3264	35.44
16/jan	122	3372.8502	25.05
18/jan	124	3005.5101	33.21
22/jan	128	3172.4829	29.50
28/jan	132	3606.6121	19.85
30/jan	134	3640.0067	19.11
01/fev	136	3773.5849	16.14
29/fev	164	3339.4557	25.79
02/mar	166	3473.0339	22.82
04/mar	168	3406.2448	24.31
06/mar	170	2871.9319	36.18
08/mar	172	2404.4081	46.57
14/mar	178	2738.3536	39.15
16/mar	180	3139.0883	30.24
18/mar	182	2604.7754	42.12
20/mar	184	3940.5577	34.32
22/mar	186	2604.7754	56.59
24/mar	190	3573.2176	40.45
26/mar	192	2938.721	51.02
28/mar	194	3205.8774	46.57
30/mar	196	3473.0339	42.12
01/abr	198	2337.619	61.04
05/abr	202	2604.7754	56.59
09/abr	206	3539.823	41.00
11/abr	208	3339.4557	44.34
15/abr	212	3406.2448	43.23
17/abr	214	3072.2992	48.80

<i>19/abr</i>	<i>216</i>	<i>3406.2448</i>	<i>43.23</i>
<i>25/abr</i>	<i>222</i>	<i>3473.0339</i>	<i>42.12</i>
<i>27/abr</i>	<i>224</i>	<i>3005.5101</i>	<i>49.91</i>
<i>29/abr</i>	<i>226</i>	<i>2871.9319</i>	<i>52.13</i>
<i>01/mai</i>	<i>228</i>	<i>2437.8026</i>	<i>59.37</i>
<i>03/mai</i>	<i>230</i>	<i>2270.8299</i>	<i>62.15</i>
<i>05/mai</i>	<i>232</i>	<i>2270.8299</i>	<i>62.15</i>
<i>09/mai</i>	<i>236</i>	<i>2871.9319</i>	<i>52.13</i>
<i>11/mai</i>	<i>238</i>	<i>2805.1428</i>	<i>53.25</i>
<i>13/mai</i>	<i>240</i>	<i>2871.9319</i>	<i>52.13</i>
<i>15/mai</i>	<i>242</i>	<i>3038.9047</i>	<i>49.35</i>
<i>17/mai</i>	<i>244</i>	<i>2404.4081</i>	<i>59.93</i>
<i>20/mai</i>	<i>247</i>	<i>2604.7754</i>	<i>56.59</i>
<i>24/mai</i>	<i>251</i>	<i>2537.9863</i>	<i>57.70</i>
<i>27/mai</i>	<i>254</i>	<i>2404.4081</i>	<i>59.93</i>

**Tabela 11.4 - Resultado das análises da concentração de cianeto livre no reator acidogênico.**

<i>D.Ope.ent</i>	<i>CN ent (mg/L)</i>	<i>Data sai</i>	<i>D.Ope sai</i>	<i>CN sai(mg/L)</i>	<i>% Red CN</i>
55	6.3	10/nov	56	2.183	65.35
58	8.415	13/nov	59	1.195	85.80
60	17.46	15/nov	61	2.434	86.06
62	9.819	17/nov	63	1.791	81.76
66	12.945	21/nov	67	2.766	78.63
68	10.739	23/nov	69	2.766	74.24
74	19.11	29/nov	75	4.905	74.33
87	27.68	12/dez	88	2.962	89.30
89	22.851	14/dez	90	2.768	87.89
95	20.361	20/dez	96	1.225	93.98
97	20.88	22/dez	98	1.145	94.52
111	21.502	05/jan	112	0.645	97.00
114	16.12	08/jan	115	0.909	94.36
117	14.239	12/jan	118	1.445	89.85
121	22.138	16/jan	122	2.209	90.02
123	22.229	18/jan	124	2.978	86.60
127	15.319	22/jan	128	0.675	95.59
129	17.966	24/jan	130	1.07	94.04
131	21.3385	26/jan	132	0.941	95.59
133	19.981	28/jan	134	0.9538	95.23
135	14.59	30/jan	136	1.174	91.95
151	15.486	15/fev	152	0.998	93.56
157	14.317	21/fev	158	0.919	93.58
159	9.206	23/fev	160	0.594	93.55
161	12.43	25/fev	162	1.17	90.59
163	7.716	27/fev	164	0.467	93.95
167	13.03	02/mar	168	1.24	90.48
175	28.75	10/mar	176	1.37	95.23
181	25.39	16/3	182	1.733	93.17
183	13.9	18/3	184	1.028	92.60
187	26.77	22/3	188	1.803	93.26
189	31.35	24/3	190	1.94	93.81
195	28.49	30/3	196	2.17	92.38
197	23.78	01/abr	198	1.81	92.39

201	29.98	05/abr	202	1.16	96.13
213	15.24	17/abr	214	1.33	91.27
215	15.1	19/abr	216	1.2	92.05
223	15.55	27/abr	224	1.21	92.22
225	23.17	29/abr	226	1.26	94.56
229	21.73	03/mai	230	1.44	93.37
231	12.29	05/mai	232	1.14	90.72
233	15.58	07/mai	234	1.52	90.24
235	13.59	09/mai	236	1.24	90.88
237	14.1	11/mai	238	1.27	90.99
239	17.05	13/mai	240	1.15	93.26
241	10.7	15/mai	242	0.83	92.24
250	16.7	24/mai	251	1.16	93.05
252	14.5	26/mai	253	1.1	92.41
254	15.7	28/mai	255	1.24	92.10

**Tabela 11.5 - Resultados das análises da acidez volátil e alcalinidade do reator metanogênico.**

Data	D.Oper	AV ent (mg/)	AV sai(mg/L)	AL ent(mg/L)	AL sai(mg/L)
04/mar	4	1621.80	725.04	987.00	2014
08/mar	8	2012.94	524.064	1172.50	2679
10/mar	10	1605.90	438.84	686.00	3005.8
12/mar	12	1399.20	381.6	637.00	1607.4
14/mar	14	1914.36	346.62	962.50	2185
16/mar	16	1704.48	206.7	963.50	2139.4
18/mar	18	1306.98	276.66	848.70	2263.2
20/mar	20	1453.26	318	1176.70	2074.6
22/mar	22	1679.04	241.68	1049.40	1892.1
24/mar	24	1513.68	238.5	1192.50	1987.5
26/mar	26	1583.64	136.74	1123.60	1934.5
28/mar	28	1605.90	136.74	1123.60	1828.5
30/mar	30	1440.54	89.04	1014.95	1950.4
05/abr	36	1308.57	76.32	904.50	1552.5
13/abr	44	1776.03	174.9	1382.40	1733.4
15/abr	46	2130.60	111.3	1598.40	2127.6
17/abr	48	1761.72	222.6	1155.60	2327.4
19/abr	50	2022.48	139.92	1188.00	2230.2
21/abr	52	1933.44	165.36	1468.80	2235.6
25/abr	56	1726.74	76.32	1054.70	2300.4
27/abr	58	1548.66	79.5	1118.30	2187
29/abr	60	1637.70	89.04	1128.90	2095.2
01/mai	62	1685.40	125.61	1203.10	2138.4
03/mai	64	1620.00	159	1206.90	1933.2
09/mai	70	1698.12	82.68	1224.30	1823.2
11/mai	72	1831.68	95.4	1378.00	2120
13/mai	74	1701.30	133.56	1187.20	2093.5
15/mai	76	1659.96	114.48	1161.00	1987.2
17/mai	78	1782.00	145.2	1155.60	2117.5
20/mai	81	1514.70	101.76	993.60	2057
22/mai	83	1597.20	120.84	918.00	2018.5
24/mai	85	1303.50	151.8	918.00	2073.5
27/mai	88	1300.20	139.92	772.20	2062.5

**Tabela 11.6 - Resultados das análises de DQO no reator metanogênico.**

<i>Data</i>	<i>D.Oper</i>	<i>DQO ent(mg/L)</i>	<i>DQO sai(mg/L)</i>	<i>% Redução</i>
04/mar	4	3406.24	1302.39	61.76
08/mar	8	2404.40	1435.97	40.28
14/mar	14	2738.35	467.52	82.93
16/mar	16	3139.08	409.08	86.97
18/mar	18	2604.77	884.96	66.03
20/mar	20	3940.55	484.22	87.71
22/mar	22	2604.77	834.86	67.95
24/mar	24	3573.21	409.08	88.55
26/mar	26	2938.72	242.11	91.76
28/mar	28	3205.87	258.81	91.93
30/mar	30	3473.0	350.64	89.90
05/abr	36	2604.77	250.46	90.38
13/abr	44	4074.13	275.51	93.24
15/abr	46	3406.24	283.85	91.67
17/abr	48	3072.29	250.46	91.85
19/abr	50	3406.24	308.90	90.93
25/abr	56	3473.03	317.25	90.87
27/abr	58	3005.51	133.58	95.56
29/abr	60	2871.931	233.76	91.86
01/mai	62	2437.80	542.66	77.74
03/mai	64	2270.82	434.13	80.88
05/mai	66	2270.82	484.22	78.68
09/mai	70	2871.93	257.14	91.05
11/mai	72	2805.14	278.84	90.06
15/mai	76	3038.90	512.61	83.13
17/mai	78	2404.40	484.22	79.86
22/mai	83	3473.03	217.06	93.75
24/mai	85	2537.98	200.37	92.11
27/mai	88	2404.40	203.71	91.53
29/mai	90	4040.74	300.55	92.56

**Tabela 11.7 - Resultados das análises da concentração de cianeto livre no reator metanogênico.**

<i>Data</i>	<i>D. Oper</i>	<i>CN ent</i>	<i>CN sai</i>	<i>% Redução</i>
04/mar	4	0.7	0.4	40.32
08/mar	8	2.2	0.4	81.62
10/mar	10	1.4	0.4	72.59
14/mar	14	2.6	1.2	54.83
18/mar	18	1.0	0.4	59.39
20/mar	20	2.6	0.5	80.59
22/mar	22	1.8	0.4	77.03
26/mar	26	2.0	1.0	52.00
30/mar	30	2.2	1.0	54.38
01/abr	32	1.8	0.7	64.09
05/abr	36	1.2	0.5	61.21
17/abr	48	1.3	0.5	61.65
19/abr	50	1.2	0.5	61.67
27/abr	58	1.2	0.5	62.81
03/mai	64	1.4	0.6	55.56
05/mai	66	1.1	0.4	64.91
07/mai	68	1.5	0.5	67.76
09/mai	70	1.2	0.4	65.32
13/mai	74	1.2	0.4	66.96
15/mai	76	0.8	0.4	54.22
17/mai	78	1.3	0.6	55.43
24/mai	85	1.2	0.5	54.05

**Tabela 11.8 - Resultados das análises de composição da mistura gasosa produzida no reator metanogênico**

<i>Data</i>	<i>D. Oper</i>	<i>% Metano</i>	<i>% CO2</i>	<i>% N2 + O2</i>
09/mai	70	68.1	25.4	3.8
13/5	74	66.5	23.1	8.5
15/5	76	65.7	25.3	6.4
17/5	78	63.1	19.0	16.2
20/5	81	59.7	16.2	22.2
22/5	83	61.9	24.4	12.1
24/5	85	59.0	22.6	17.4
27/5	88	63.3	30.2	3.4
29/5	90	65.0	29.6	5.3
31/5	92	66.7	29.7	1.2