

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA:
RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL

CALCÁRIO DOLOMÍTICO COMO AGENTE ALCALINIZANTE NO TRATAMENTO
ANAERÓBIO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA

DENISE PALMA

CASCAVEL – Paraná – Brasil

2016

DENISE PALMA

**CALCÁRIO DOLOMÍTICO COMO AGENTE ALCALINIZANTE NO TRATAMENTO
ANAERÓBIO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Damasceno Gomes
Co-orientadoras: Prof^a. Dra. Marney Pascoli Cereda
Prof^a. Dra. Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

CASCADEL - Paraná – Brasil


Fevereiro - 2016


DENISE PALMA

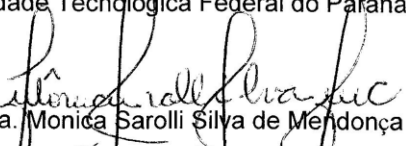
"CALCÁRIO DOLOMÍTICO COMO AGENTE ALCALINIZANTE NO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA"

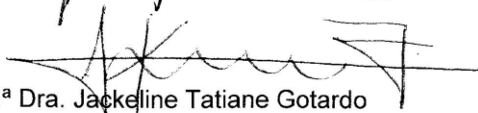
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação "*Stricto Sensu*" em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof.^a Dra. Simone Damasceno Gomes
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* de Cascavel


Prof.^a Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Medianeira


Prof. Dr. Ajadir Fazolo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Londrina


Prof.^a Dra. Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* de Cascavel


Prof.^a Dra. Jackeline Tatiane Gotardo
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* de Cascavel

Cascavel, 17 de fevereiro de 2016.

BIOGRAFIA

Nascida em 16 de abril de 1983, na cidade de Corbélia, Paraná. Em 2006, tornou-se Bacharel em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Em 2009, concluiu, na mesma instituição, o curso de Pós-Graduação *Lato Sensu* em Biotecnologia aplicada à Agricultura e ao Meio Ambiente. Em 2009, atuou como bolsista na modalidade DTI no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná onde, em 2012 concluiu o Mestrado na área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Ingressou no Doutorado no mesmo Programa em 2012.

*“Os nossos conhecimentos são a reunião do raciocínio
e experiência de numerosas mentes”*

Ralph Emerson

DEDICATÓRIA

A minha madrinha, Celina Palma (em memória), pelo incentivo a minha busca por conhecimento e por mostrar que a verdadeira sabedoria advém da humildade e da bondade;

A minha mãe, Cecília Piana Palma, por todo carinho, cuidado, compreensão e amor não somente durante o Doutorado, mas na minha vida toda;

A minha amada Ariel Tavares, pelo companheirismo durante o Doutorado, acompanhado de incentivo, colaboração, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Simone Damasceno Gomes pela orientação, incentivo e amizade;

À Prof^a Marney Pascoli Cereda, pela orientação;

Ao Edison da Cunha, técnico do Laboratório de Saneamento Ambiental, pela imensa colaboração nas práticas laboratoriais e pela amizade;

Aos professores Benedito Martins Gomes, Juliana Bortoli Rodrigues Mees, Márcio Antônio Villas Boas e Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa, banca de exame de Qualificação, pelas recomendações;

Aos professores Ajadir Fazolo, Jackeline Tatiane Gotardo, Juliana Bortoli Rodrigues Mees e Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa, banca de defesa de Doutorado, pelas recomendações e esclarecimentos;

Aos colegas Adriana, Douglas, Michael, Jiam, Carla, Shaiane, Cristiane, Joseane, Izabela e Natássia pela colaboração, amizade e descontração durante o Doutorado;

À Ketllin Zanella, estagiária voluntária no laboratório de Saneamento Ambiental, pelo auxílio e amizade;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAgri);

À feccularia Fino Amidos e à Indústria Calponta pelo fornecimento de material;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	X
RESUMO GERAL.....	XI
GENERAL ABSTRACT.....	XII
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA E PASSIVO AMBIENTAL	16
3.2 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	18
3.3 PRODUTOS DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA: BIOGÁS E BIOFERTILIZANTE	21
3.4 MONITORAMENTO DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA: PH, ALCALINIDADE E ACIDEZ.....	22
3.5 CALCÁRIO COMO AGENTE ALCALINIZANTE NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	23
4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
5 ARTIGOS	32
5.1 ARTIGO 1 - INFLUÊNCIA DE DIFERENTES QUANTIDADES DE PEDRAS DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO NA ALCALINIDADE EM REATORES ANAERÓBIOS HORIZONTAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA	32
RESUMO.....	32
5.1.1 INTRODUÇÃO	33
5.1.2 MATERIAL E MÉTODOS	35
5.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1.4 CONCLUSÕES	67
5.1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
5.2 ARTIGO 2 - EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA EM REATORES ANAERÓBIOS DE FASE ÚNICA CONTENDO CALCÁRIO DOLOMÍTICO	72
RESUMO.....	72
5.2.1 INTRODUÇÃO	73
5.2.2 MATERIAL E MÉTODOS	75
5.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.2.4 CONCLUSÕES	97
5.2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
APÊNDICES.....	103

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

FIGURA 1 FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA FECULARIA E PONTO DE COLETA DA ÁGUA RESIDUÁRIA	35
FIGURA 2 CANALETA DE COLETA DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA	36
FIGURA 3 LODO ANAERÓBIO ADERIDO A ANÉIS DE BAMBU PROVENIENTES DE BIODIGESTOR	37
FIGURA 4 ESQUEMA REFERENTE AOS PROCEDIMENTOS ADOTADOS COM O LODO ANAERÓBIO.....	38
FIGURA 5 PADRONIZAÇÃO DAS PEDRAS DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO: QUEBRA COM MARTELO (A) E PENEIRAMENTO (B)	38
FIGURA 6 MOAGEM DAS PEDRAS DE CALCÁRIO EM PRENSA HIDRÁULICA (A) E PENEIRAMENTO DO CALCÁRIO EM PÓ EM PENEIRAS ABNT (B)	39
FIGURA 7 CONJUNTOS DE PEDRAS EM SACOS DE RÁFIA: 1,690 KG (A) E 0,845 KG (B).....	40
FIGURA 8 ESQUEMA REFERENTE AOS PROCEDIMENTOS ADOTADOS COM O CALCÁRIO DOLOMÍTICO	40
FIGURA 9 APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO TESTE AME: FRASCOS DE REAÇÃO (1); GASÔMETROS (2); FRASCOS DE COLETA DE NaOH (DESCARTE) (3)	44
FIGURA 10 GRANULOMETRIAS DAS PEDRAS DE CALCÁRIO UTILIZADAS NO TESTE DE DISSOLUÇÃO	46
FIGURA 11 FRASCOS DE REAÇÃO NO EQUIPAMENTO DE AGITAÇÃO	47
FIGURA 12 REATORES ANAERÓBIOS NO INTERIOR DA CAIXA TÉRMICA	48
FIGURA 13 DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA COMPLETO DE TRATAMENTO.....	48
FIGURA 14 DEMONSTRAÇÃO DA POSIÇÃO DAS PEDRAS DE CALCÁRIO NOS REATORES A E B.....	49
FIGURA 15 ESQUEMA REFERENTE AOS PROCEDIMENTOS ADOTADOS COM OS REATORES ANAERÓBIOS.....	51
FIGURA 16 REATORES ABERTOS NA PARTE SUPERIOR APÓS O TÉRMINO DO EXPERIMENTO	51
FIGURA 17 REDES DE RÁFIA RETIRADAS DOS REATORES A E B (A), PEDRAS DE CALCÁRIO COM LODO ADERIDO (B), PEDRAS DE CALCÁRIO APÓS A LAVAGEM (C) E LODO OBTIDO DA LAVAGEM DAS PEDRAS (D).....	52
FIGURA 18 ESTIMATIVAS PARA AJUSTE DO MODELO DE GOMPERTZ MODIFICADO OBTIDAS A PARTIR DA PRODUÇÃO DE METANO DO LODO ANAERÓBIO EM FUNÇÃO DO TEMPO EM HORAS NOS TRATAMENTOS T0 – SEM CALCÁRIO (A); T1 - 2,71 G DE CALCÁRIO (B); T2 – 1,35 G DE CALCÁRIO (C) E T3 – 0,68 G (D)	53
FIGURA 19 ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME) NOS TRATAMENTOS T0, T1, T2 E T3 EM FUNÇÃO DO TEMPO EM DIAS	55
FIGURA 20 MÉDIAS DE PH (A) E DE ALCALINIDADE TOTAL (B) NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO (0 H) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 ÀS 24, 96 E 168 HORAS DE TESTE	56
FIGURA 21 MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO (A) E MAGNÉSIO (B) NOS REATORES A E B NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (Est: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	60
FIGURA 22 MÉDIAS DE PH AFLUENTE E EFLUENTE NOS REATORES A E B DURANTE O PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	61
FIGURA 23 MÉDIAS DE ALCALINIDADE PARCIAL (AP) E ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA (AI) (A) E DE ALCALINIDADE TOTAL (AT) E ACIDEZ VOLÁTIL (AV) (B) NOS REATORES A E B NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (Est: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	62
FIGURA 24 MÉDIAS DAS RELAÇÕES ALCALINIDADE TOTAL/ACIDEZ VOLÁTIL (AV/AT) E ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA/ALCALINIDADE PARCIAL (AI/AP) NOS REATORES A E B DURANTE O PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,5 GDQO.L.D ⁻¹).....	63
FIGURA 25 MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO REATOR A (A) E NO REATOR B (B) NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (Est: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 GDQO.L.D ⁻¹)	64

ARTIGO 2

FIGURA 1 ESQUEMA REFERENTE AOS PROCEDIMENTOS ADOTADOS COM O LODO ANAERÓBIO.....	76
FIGURA 2 ESQUEMA REFERENTE AOS PROCEDIMENTOS ADOTADOS COM O CALCÁRIO DOLOMÍTICO	77
FIGURA 3 GASÔMETROS TIPO MARIOTTE CONTENDO SOLUÇÃO ÁCIDO-SALINA	78
FIGURA 4 DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA COMPLETO DE TRATAMENTO	79
FIGURA 5 ESQUEMA REFERENTE AOS PROCEDIMENTOS ADOTADOS COM OS REATORES ANAERÓBIOS	82
FIGURA 6 MÉDIAS DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA TOTAL (A) E DE MATÉRIA ORGÂNICA FILTRADA (B) NOS REATORES A E B DURANTE O PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹)	87
FIGURA 7 MÉDIAS DAS REMOÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS (ST) E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (STV) NOS REATORES A E B DURANTE O PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹)	89
FIGURA 8 MÉDIAS DA PRODUÇÃO LÍQUIDA DE BIOGÁS (A) E DA PRODUÇÃO LÍQUIDA DE METANO (B) NOS REATORES A E B DURANTE OS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹)	90
FIGURA 9 MÉDIAS DAS PORCENTAGENS DE METANO NO BIOGÁS NOS REATORES A E B DURANTE OS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹)	91
FIGURA 10 MÉDIAS DA PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE BIOGÁS (A) E DA PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE METANO (B) NOS REATORES A E B DURANTE O PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹)	91
FIGURA 11 CONCENTRAÇÕES DE EOSINA Y NOS EFLUENTES DOS REATORES A E B EM FUNÇÃO DO TEMPO NO ENSAIO HIDRODINÂMICO NA ETAPA I (A) E NO ENSAIO HIDRODINÂMICO NA ETAPA II (B)	94
FIGURA 12 CURVAS E OBTIDAS EM ENSAIO HIDRODINÂMICO DO TIPO PULSO ANTERIOR AO EXPERIMENTO NOS REATORES A (A) E B (B) E NO ENSAIO AO TÉRMINO DO EXPERIMENTO NOS REATORES A (C) E B (D) PARA DETERMINAÇÃO DO TDH REAL. O AJUSTE DO MODELO É N-CSTR	96

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

TABELA 1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS LOTES DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA	36
TABELA 2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO ANAERÓBIO	37
TABELA 3 COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	42
TABELA 4 COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE MACRONUTRIENTES	42
TABELA 5 COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE MICRONUTRIENTES	43
TABELA 6 COMPOSIÇÃO DOS CONTEÚDOS DOS FRASCOS DO TESTE DE ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA EM TODOS OS TRATAMENTOS.....	43
TABELA 7 QUANTIDADES DE CALCÁRIO EM PÓ E DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO NOS TRATAMENTOS.....	44
TABELA 8 TRATAMENTOS DO TESTE DE ALCALINIDADE DAS PEDRAS DE CALCÁRIO.....	46
TABELA 9 CARACTERÍSTICAS DE OPERAÇÃO DOS REATORES DURANTE O PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST.) E DURANTE OS TRATAMENTOS (T1 A T6).....	49
TABELA 10 TAXAS DE AUMENTO DE CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA E DE REDUÇÃO DE TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA DURANTE A OPERAÇÃO DOS REATORES A E B NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	49
TABELA 11 FREQUÊNCIA DAS ANÁLISES DOS EFLUENTES DOS REATORES	50
TABELA 12 PARÂMETROS CINÉTICOS DA EQUAÇÃO MODIFICADA DE GOMPertz OBTIDOS A PARTIR D PRODUÇÃO DE METANO DO LODO ANAERÓBIO NOS TRATAMENTOS T0 (SEM CALCÁRIO), T1 (2,71 G DE CALCÁRIO), T2 (1,35 G DE CALCÁRIO) E T3 (0,68 G DE CALCÁRIO).....	54
TABELA 13 MÉDIAS DA CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA UTILIZADA NESTE ESTUDO E RESULTADOS OBTIDOS NA LITERATURA.....	58
TABELA 14 COMPARAÇÃO DE MÉDIAS QUANTO À QUANTIDADE DE PEDRA PARA O PARÂMETRO MAGNÉSIO	59
TABELA 15 COMPARAÇÃO DE MÉDIAS QUANTO À CARGA PARA OS PARÂMETROS MAGNÉSIO, CÁLCIO, ALCALINIDADE PARCIAL, ALCALINIDADE TOTAL, ACIDEZ VOLÁTIL E RELAÇÃO ACIDEZ VOLÁTIL/ALCALINIDADE TOTAL NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	59
TABELA 16 CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NOS LODOS DOS REATORES A E B	66
TABELA 17 PERDA DE MASSA E DE ÓXIDOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO DAS PEDRAS DE CALCÁRIO DOS REATORES A E B.....	66

ARTIGO 2

TABELA 1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LOTES DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA.....	75
TABELA 2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO ANAERÓBIO	76
TABELA 3 CARACTERÍSTICAS DE OPERAÇÃO DOS REATORES DURANTE O PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST.) E DURANTE OS TRATAMENTOS (T1 A T6).....	79
TABELA 4 TAXAS DE AUMENTO DE CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA E DE REDUÇÃO DE TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA DURANTE A OPERAÇÃO DOS REATORES A E B NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	80
TABELA 5 FREQUÊNCIA DAS ANÁLISES DOS EFLUENTES DOS REATORES A E B	81
TABELA 6 MÉDIAS DA CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA UTILIZADA NESTE ESTUDO E RESULTADOS OBTIDOS NA LITERATURA.....	85

TABELA 7 COMPARAÇÃO DE MÉDIAS QUANTO À QUANTIDADE DE PEDRAS PARA AS PORCENTAGENS DE REMOÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS.....	86
TABELA 8 COMPARAÇÃO DE MÉDIAS QUANTO À CARGA PARA OS PERCENTUAIS DE REMOÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS, SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS, REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO TOTAL E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO FILTRADA NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	86
TABELA 9 COMPARAÇÃO DE MÉDIAS QUANTO À CARGA PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS E DE METANO E PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE METANO NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	86
TABELA 10 MÉDIAS DE DQO TOTAL AFLUENTE E DQO TOTAL EFLUENTE DOS REATORES A E B NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	88
TABELA 11 MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE FÓSFORO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL, POTÁSSIO, NÍQUEL, FERRO, COBRE, ZINCO, MANGANÊS CÁLCIO E MAGNÉSIO (MG.L ⁻¹) NO EFLUENTE DO REATOR A, NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹)	92
TABELA 12 MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES (MG.L ⁻¹) DE FÓSFORO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL, POTÁSSIO, NÍQUEL, FERRO, COBRE, ZINCO E MANGANÊS, CÁLCIO E MAGNÉSIO (MG.L ⁻¹) NO EFLUENTE DO REATOR B, NO PERÍODO DE ESTABILIZAÇÃO (EST: 1,92 GDQO.L.D ⁻¹) E NOS TRATAMENTOS T1 A T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 E 8,54 GDQO.L.D ⁻¹).....	92
TABELA 13 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS DOS REATORES A E B APÓS O EXPERIMENTO	94
TABELA 14 PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS HIDRODINÂMICOS NOS REATORES A E B NAS ETAPAS I E II.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS

AI	Alcalinidade intermediária
AME	Atividade metanogênica específica
AP	Alcalinidade parcial
AT	Alcalinidade total
AV	Acidez volátil
AV/AT	Relação acidez volátil <i>versus</i> alcalinidade total
AI/AP	Relação alcalinidade intermediária <i>versus</i> alcalinidade parcial
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DQO	Demanda química de oxigênio
g DQO L⁻¹	Gramas de demanda química de oxigênio por litro
g DQO L⁻¹ d⁻¹	Gramas de demanda química de oxigênio por litro por dia
L_{biogás} g DQOconsumida⁻¹	Litros de biogás por grama de demanda química de oxigênio consumida
mg CaCO₃ L⁻¹	Miligramas de carbonato de cálcio por litro
mg CH₃COOH L⁻¹	Miligramas de ácido acético por litro
mg O₂ L⁻¹	Miligramas de oxigênio por litro
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
PT	Fósforo total
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
SST	Sólidos suspensos totais
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica

CALCÁRIO DOLOMÍTICO COMO AGENTE ALCALINIZANTE NO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA

RESUMO GERAL

A água residuária de fecularia é o efluente resultante do processamento da mandioca para extração de fécula e possui alto potencial poluidor devido à elevada concentração de matéria orgânica. O tratamento via biodigestão anaeróbia, além de remover matéria orgânica, viabiliza a produção de biogás e de biofertilizante. No entanto, a eficiência do sistema anaeróbio requer controle da alcalinidade a fim de manter o pH em níveis adequados para a atividade metanogênica. O monitoramento da alcalinidade se faz necessário porque a água residuária de fecularia possui elevado potencial de acidificação, em virtude da presença de altas concentrações de açúcares de rápida fermentação. Essa característica pode ser responsável por elevar os níveis de acidez a ponto de causar problemas à metanogênese. Alguns produtos químicos podem ser empregados nos biodigestores a fim de fornecer alcalinidade ao meio anaeróbio. No entanto, alguns deles podem causar problemas à biodigestão ou aos biodigestores. Assim, com o intuito de evitar esses problemas, o objetivo deste trabalho foi testar os efeitos de diferentes quantidades de pedras de calcário dolomítico sobre o sistema de tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia. Foram utilizados dois reatores metanogênicos horizontais com volumes úteis de 3,38 L. A relação entre a massa de pedras de calcário e o volume útil de reator foi de 1:2 no reator A e de 1:4 no reator B. As pedras de calcário, padronizadas de modo a terem entre 9,5 e 11,2 mm de diâmetro, foram dispostas na porção inicial dos reatores, por onde ocorria a entrada da água residuária. Após o período de estabilização dos sistemas de tratamento, foram aplicadas, consecutivamente, seis cargas orgânicas volumétricas (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹), com os respectivos tempos de detenção hidráulica (4,02; 3,07; 2,05; 1,69; 1,69 e 1,13 dias). Observou-se, a cada aumento de carga orgânica volumétrica, que ambos os reatores requeriam o mesmo período para estabilização. Os resultados estatísticos dos parâmetros estudados (pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, acidez volátil, relação AV/AT, relação AI/AP, cálcio, magnésio, ácidos orgânicos voláteis, demanda química de oxigênio, série de sólidos totais, biogás, metano, nitrogênio, fósforo, potássio, cobre, zinco, níquel, ferro e manganês) apontaram que ocorreram diferenças significativas entre os dois reatores (quanto às proporções de pedras de calcário testadas) somente em relação ao Mg²⁺ e aos ST. No entanto, ocorreram diferenças significativas entre as cargas orgânicas aplicadas em cada reator em relação aos parâmetros AP, AT, AV, AV/AT, Ca²⁺, Mg²⁺, remoção de DQO total, remoção de DQO filtrada, ST, STF, STV, produção de biogás, produção de metano e produção específica de metano. Essas diferenças indicam que os melhores resultados quanto aos principais parâmetros de monitoramento do sistema anaeróbio ocorreram nos tratamentos 2,30, 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com valores de pH acima de 8,0; elevadas concentrações de alcalinidade devida aos bicarbonatos e alcalinidade total (acima de 1500 mg CaCO₃ L⁻¹), coincidindo com as maiores concentrações de íons magnésio nos efluentes dos reatores (67,28 a 114,90 mg L⁻¹); remoções de DQO acima de 90%; porcentagens de metano no biogás entre 73 e 76%; maiores médias de produção específica de biogás (0,31 a 0,49 L_{biogás} g DQO_{consumida}) e de produção específica de metano (0,22 a 0,29 L_{metano} g DQO_{consumida}). Conclui-se, portanto, que as diferentes quantidades de pedras de calcário não tiveram influência sobre o processo de tratamento nos dois reatores. Desta forma, recomenda-se o emprego da menor quantidade de pedras de calcário para que haja maior volume útil no reator. Contudo, a liberação de íons cálcio e magnésio em ambos os reatores garantiu o fornecimento de alcalinidade ao sistema anaeróbio para a rápida estabilização a cada aumento de carga orgânica volumétrica.

Palavras-chave: alcalinidade, biogás, cálcio, magnésio, matéria orgânica, metano

DOLOMITIC LIMESTONE AS AN ALKALIZING AGENT IN ANAEROBIC TREATMENT OF STARCH WASTEWATER

GENERAL ABSTRACT

The wastewater of cassava industry is a resultant effluent from the processing of cassava starch extraction and has a high pollution potential due to its high organic load concentration. Its treatment via anaerobic digestion, in addition to removing organic matter, enables biogas and biofertilizer production. However, the anaerobic system efficiency requires control of alkalinity to keep appropriate levels of pH for methanogenic activity. Alkalinity monitoring is required because its wastewater from starch manufacturer has high potential for acidification, due to the presence of high concentrations of fast fermentation of sugars. This feature can be responsible for increasing acidity levels and can cause problems for methanogenesis. Some chemicals may be applied in digesters in order to provide alkalinity to the anaerobic environment. However, some of them cause problems for digestion or digesters. Thus, in order to avoid these problems, this study tested the effects of different amounts of dolomitic limestone on an anaerobic treatment system of wastewater from cassava industry. Two horizontal-methanogenic reactors with a useful 3.38-liter volume were studied. The relation between mass of dolomitic limestone and working volume was 1:2 in the reactor A and 1:4 in reactor B. The limestone were standardized so that they had diameters varying from 9.5 to 11.2 mm. They were arranged in the initial portion of the reactors, where wastewater came through. After the stabilization period of treatment systems six volumetric organic loads were consecutively applied (2.30; 3.01; 4.31; 5.69; 7.71 and 8.54 gCOD.L⁻¹.d⁻¹), with their respective hydraulic retention times (4.02; 3.07; 2.05; 1.69; 1.69 and 1.13 days). It was observed, for each increase of volumetric organic load that both reactors required the same period for stabilization. The statistical results of the studied parameters (pH, partial alkalinity, intermediate alkalinity, total alkalinity, volatile acidity, ratio VA/TA, ratio IA/PA, calcium, magnesium, volatile organic acids, chemical oxygen demand, number of total solids, biogas and methane, nitrogen, phosphorus, potassium, copper, zinc, nickel, iron and manganese) showed that there were significant differences between the two reactors (based on ratios of the tested limestone) only in relation to Mg²⁺ and TS. However, there were significant differences between the organic loads applied in each reactor in relation to parameters such as PA, TA, VA, VA/TA, Ca²⁺, Mg²⁺, removal of total COD, removal of filtered COD, TS, TFS, TVS, biogas production, methane production, and specific methane production. These differences indicate that the best results regarding the main monitoring parameters of an anaerobic system occurred in treatments 2.30, 3.01 and 4.31 g COD L⁻¹ d⁻¹, with pH values above 8.0; higher concentrations of alkalinity due to bicarbonate and total alkalinity (above 1500 mg CaCO₃ L⁻¹). These data closely matched to the highest concentration of magnesium ions in the effluent of reactors (67.28 to 114.90 mg L⁻¹); COD removals were above 90%; methane percentages in biogas varied from 73 to 76%; the highest averages of specific production of biogas were from 0.31 to 0.49 L_{biogas} g COD_{consumed}) and specific methane production (0.22 to 0.29 L_{methane} g COD_{consumed}). Finally, it can be concluded that different amounts of limestone rocks had no influence on the treatment process in the two studied reactors. Thus, we recommend the use of fewer amount of them since there is a greater useful volume in the reactor. However, the release of calcium and magnesium ions in both reactors assured an alkalinity supply to the anaerobic system for a fast stabilization at each increase of volumetric organic load.

Keywords: alkalinity, biogas, calcium, magnesium, methane, volumetric organic load

1 INTRODUÇÃO

A água residuária de fecularia resulta dos processos de lavagem e de prensagem das raízes de mandioca para extração de fécula. Dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (2015) mostram que o número de fecularias ativas em 2014 no Brasil era de 68, processando 18,22 mil toneladas de mandioca por dia. Em média, cada fecularia gera 2,5 a 5 m³ de água residuária por tonelada de mandioca processada (FEIDEN, 2001).

Este resíduo é muito danoso à vida aquática, pois causa impactos em corpos receptores devido à presença de cianeto (GODOY; SANTOS, 2004). Além da linamarina, glicosídeo cianogênico tóxico precursor do ácido cianídrico (CASSONI; CEREDA, 2011), a água residuária de fecularia contém elevada quantidade de matéria orgânica, com valores de DQO em torno de 15000 mg L⁻¹ e pH com valores em torno de 4,0 (KUCZMAN et al., 2011). Essas características conferem à água residuária de fecularia potencial poluidor e indicam a necessidade de gerenciamento do resíduo líquido das fecularias e seu tratamento antes do descarte em corpos hídricos.

A biodigestão anaeróbia é uma tecnologia aplicável ao tratamento das águas residuárias de fecularia, pois pode apresentar resultados de remoção de matéria orgânica acima de 90% (CORREIA; BIANCHI, 2008; FERRAZ, et al., 2009), além de proporcionar a produção de biogás. Segundo Santos et al. (2012), a busca crescente por fontes de energia limpa leva ao desenvolvimento de pesquisas que visam à produção de biocombustíveis. A biomassa de rejeitos agroindustriais é considerada uma das principais alternativas para diversificação da matriz energética e proporciona a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis (NETO et al., 2010). Além disso, o efluente dos sistemas de tratamento anaeróbio da água residuária de fecularia pode ser aproveitado como biofertilizante, pois possui macro e micronutrientes necessários à nutrição vegetal (RIBAS et al., 2010).

Contudo, o tratamento anaeróbio necessita de adaptação e otimização dos parâmetros do processo para que esse apresente viabilidade técnica e econômica na remoção de carga orgânica e produção de biogás (CREMONEZ et al., 2013). Um dos parâmetros de monitoramento dos sistemas anaeróbios é a alcalinidade, pois a elevação da acidez volátil e o decaimento do pH prejudicam o crescimento da comunidade bacteriana metanogênica e causam redução significativa na produção de biogás (BUDIYONO; KUSWORO, 2011). No tratamento da água residuária de fecularia, o monitoramento da alcalinidade é essencial, pois esse resíduo apresenta imediata acidificação, devido à presença de elevadas concentrações de açúcares solúveis de rápida fermentação,

representados por mais de 43 g de glicose por litro de água residuária (CASSONI; CEREDA, 2011).

O emprego de alguns produtos químicos como agentes fornecedores de alcalinidade pode causar problemas à digestão anaeróbia. A cal, por exemplo, é bastante insolúvel e pode causar sérios problemas operacionais devido a precipitados e incrustações. Como alternativa econômica, eficiente para provimento de alcalinidade e controle de pH, tem-se testado o uso de pedras de calcário dolomítico. O cálcio e o magnésio liberados durante a dissolução das pedras de calcário reagem com o gás carbônico presente nos biodigestores para a formação de bicarbonatos solúveis e, com isso, fornecem alcalinidade do bicarbonato ao meio. O calcário mostrou-se eficiente no fornecimento de alcalinidade no tratamento anaeróbio de vinhaça (SOUZA, 2008; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2012), água residuária de farinha (RIBAS; CEREDA 2003; OLIVEIRA, 2007) e água residuária de fecularia (PALMA, 2012).

Contudo, pesquisas empregando calcário dolomítico para o tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia são menos frequentes. Assim, dois enfoques podem ser tomados no tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia com pedras de calcário dolomítico: 1) a avaliação da eficiência do calcário como fornecedor de alcalinidade e estabilizador do pH bem como a proporção de pedras a ser utilizada, em relação ao volume útil dos biodigestores e 2) a avaliação da eficiência do tratamento anaeróbio, em termos de remoção de matéria orgânica e de sólidos bem como produção de biogás e de biofertilizante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de diferentes quantidades de pedras de calcário dolomítico como agente alcalinizante no tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia em reatores horizontais de fase única.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização da água residuária de fecularia;
- Testar os efeitos do calcário dolomítico na atividade metanogênica específica do lodo anaeróbio a ser utilizado como inóculo nos reatores;
- Testar os incrementos de alcalinidade e pH promovidos por três diferentes quantidades e granulometrias de pedras de calcário dolomítico em meio líquido;
- Avaliar a eficiência do sistema de tratamento quanto à remoção de matéria orgânica e remoção de sólidos em função das cargas orgânicas volumétricas aplicadas;
- Avaliar a produção de biogás em função das cargas orgânicas volumétricas aplicadas;
- Avaliar o potencial do efluente dos reatores como biofertilizante;
- Avaliar as características hidrodinâmicas dos reatores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água residuária de fecularia e passivo ambiental

A Euforbiácea *Manihot esculenta* CRANTZ, mundialmente conhecida como mandioca, é originária da região amazônica no Brasil e é vastamente produzida e consumida na África, Ásia e América Latina. Na América Latina, o maior produtor é o Brasil, com a atividade concentrada nas Regiões Nordeste e Sul (COLIN et al., 2006). Neste país, a mandioca é processada principalmente para dois fins: a fabricação de farinha e a extração de amido. Os resíduos gerados nesses processamentos podem ser sólidos, como casca, entrecasca e farelo, ou líquido, como a água residuária, conhecida como manipueira. Nas farinheiras, a água residuária é oriunda da etapa de prensagem da mandioca e, nas fecularias, é resultante do processo de extração do amido (SUZUKI et al., 2012).

A fécula de mandioca, composta por aproximadamente 15% de umidade, 3% de acidez, 1,5% de cinzas e entre 70 e 75% de amido, é obtida por processo de extração aquosa da massa ralada da raiz (FUKUDA et al., 2006). Atualmente, o Brasil possui 68 fecularias ativas, com capacidade instalada de processamento de 18,2 mil toneladas de mandioca por dia. O Paraná concentra 64,9% dessa capacidade produtiva, com fecularias concentradas nas Regiões Noroeste e Oeste, que é o maior produtor de fécula de mandioca do País, com 450,14 mil toneladas (69,8% do total) produzidas em 2014 (CEPEA, 2015).

A produção da água residuária de fecularia é de aproximadamente 2,5 a 5 m³ por tonelada de raiz processada: o dobro da quantidade gerada no processamento de uma tonelada de mandioca para a produção de farinha (FEIDEN, 2001). A caracterização química da água residuária de fecularia varia quanto à carga orgânica e ao potencial tóxico, dependendo da forma de produção e processamento das raízes. A matéria orgânica pode variar em torno de 15000 mg L⁻¹ (KUCZMAN et al., 2011). A maior parte da matéria orgânica é devido à presença de açúcares solúveis, representados por mais de 43 g de glicose por litro de água residuária (CASSONI; CEREDA, 2011).

A água residuária de fecularia contém nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, zinco, manganês, ferro e sódio, com predominância do íon potássio dentre os constituintes minerais (DAMASCENO et al., 2003). O pH é ácido e varia conforme o tipo de mandioca, os métodos de processamento, as diferentes composições genéticas, a localização, o tipo de solo e as técnicas de cultivo. Foram registrados valores distintos de pH, em torno de 4,37 (KUCZMAN et al., 2011), 4,73 (MARQUES, 2009) e 6,56

(CASSONI; CEREDA, 2011). As concentrações de sólidos totais podem variar, sendo registrados valores de 2300 a 3600 mg L⁻¹ (COLIN et al., 2006) e de 8870 a 12042 mg L⁻¹ (TORRES, 2009).

As características químicas da água residuária de fecularia conferem a ela potencial poluidor. Entre os problemas ambientais causados pelo descarte indiscriminado deste resíduo estão a redução do oxigênio dissolvido e a eutrofização dos corpos d'água bem como a morte da fauna aquática e dos animais que consomem a água com excesso de gás cianídrico. A sua disposição no solo aumenta a salinidade, diminui o pH e altera o equilíbrio iônico, pois a predominância do íon potássio dentre os constituintes minerais da água residuária tem implicação direta no desequilíbrio dos cátions básicos no solo, devido ao aumento de saturação desse elemento e da predisposição à lixiviação de cálcio e magnésio, além de acarretar prejuízo à vida microbiana do solo (SILVA et al., 2003; WOSIACKI et al., 2001). Decorrente também da disposição da água residuária de fecularia no solo, pode ocorrer a contaminação de águas subterrâneas em termos de concentração de DQO, DBO, fósforo total, nitrogênio, sólidos totais e sólidos sedimentáveis (CARDOSO, 2005).

A elevada concentração de matéria orgânica na água, quando em decomposição, libera gás carbônico, sulfídrico e amoníaco, o que torna o pH mais ácido e muitas vezes inadequado para a manutenção do equilíbrio no ecossistema (CETESB, 2010). Além disso, íons cianetos presentes na água são causadores de danos aos animais superiores (combinação com a hemoglobina por afinidade ao ferro), às plantas superiores e aos microrganismos (interferência na fosforilação oxidativa, pois inibem o transporte de elétrons e a formação de ATP) (OLIVEIRA et al., 2003).

No Brasil, a legislação referente aos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos estabelece que a faixa de pH dos efluentes deva estar entre 5 e 9 (CONAMA, 2011). No Paraná, a Resolução 070/09 do Conselho Estadual do Meio Ambiente estabelece em seu anexo 7 as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos Industriais, em que as cargas máximas de DQO em efluentes de lavagem de mandioca que podem ser lançadas em corpos d'água no Estado são de 350 mg L⁻¹.

A fim de evitar o descarte da água residuária de fecularia *in natura* no meio ambiente de forma indiscriminada e ao mesmo tempo aproveitar suas características, a água residuária de fecularia é empregada em diversos fins, como fertilizante natural (ARAÚJO et al., 2012), pesticida no controle de pragas e insetos (NASU, 2009), produção de vinagre e sabão para uso doméstico e comercial, fabricação de tijolos ecológicos e como substrato para a produção de biosurfactantes (BARROS et al., 2008) e biocombustíveis (LAMAISON et al., 2009; SUMAN et al., 2011).

Contudo, esses usos não cobrem a demanda de água residuária de fecularia gerada diariamente, logo, tornam-se imperativos o tratamento e a disposição corretos dos mesmos no meio ambiente. O mecanismo de tratamento varia de acordo com o nível tecnológico e econômico de cada empresa (CAMILI; CABELLO, 2008). A biodigestão anaeróbia é uma opção viável por ser eficiente no tratamento de águas residuárias de indústrias processadoras de produtos alimentícios ricos em amido, com elevada carga orgânica e que se degradam rapidamente (BORJA et al., 1995).

3.2 Biodigestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é o processo de oxidação da matéria orgânica a metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, que representa um sistema ecológico balanceado e envolve processos metabólicos complexos em etapas sequenciais. As etapas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) ocorrem pela interação de, no mínimo, três grupos fisiológicos de microrganismos que possuem inter-relações sintróficas em que alguns compostos somente são digeridos com atuação de dois grupos de microrganismos (DEUBLEIN; STEINHAUSEN, 2008).

As arqueas metanogênicas são anaeróbias estritas e dividem-se em dois principais grupos: as metanogênicas hidrogenotróficas, que utilizam o gás carbônico como fonte de carbono e aceptor final de elétrons e o hidrogênio como fonte de energia, pertencem aos gêneros *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanospirillum*, *Methanoculleus* e *Methanocorpusculum*; as metanogênicas acetoclásticas, que usam acetato como fonte de carbono e energia para a produção de gás carbônico e metano e pertencem aos gêneros *Methanosarcina* (capazes de utilizar também o hidrogênio) e *Methanosaeta*, que usam exclusivamente o acetato (CHERNICHARO, 2007).

A Figura 1 mostra o esquema simplificado da biodigestão anaeróbia.

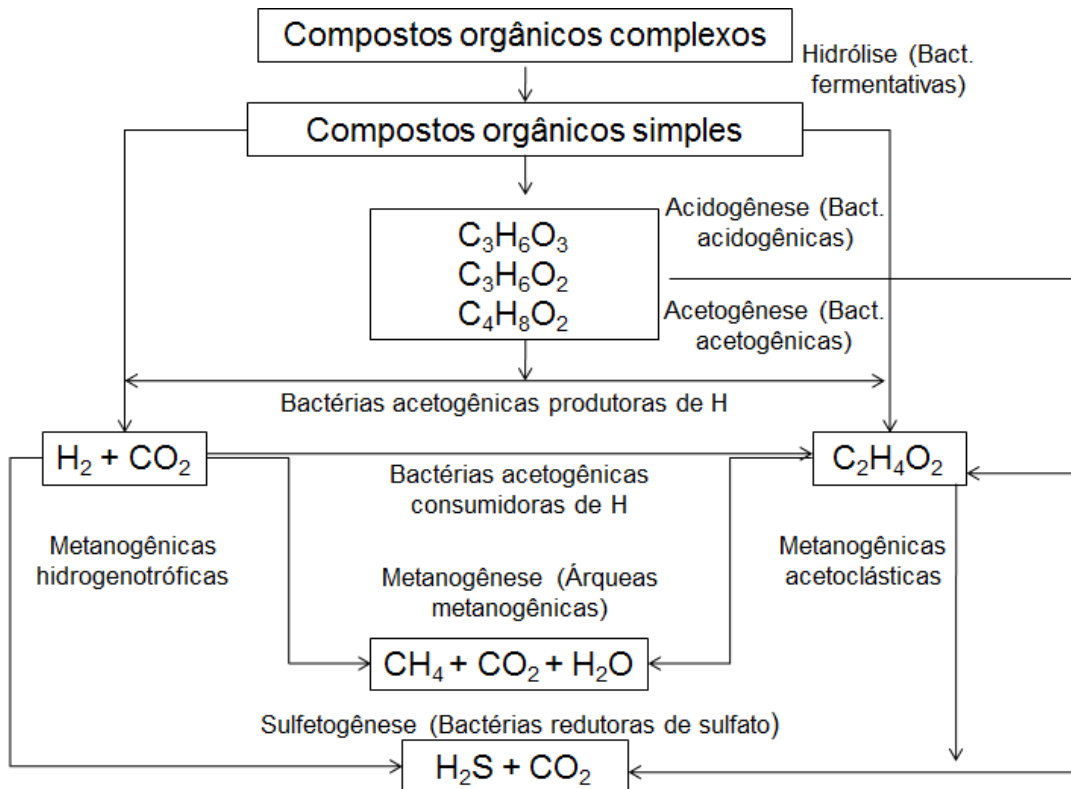
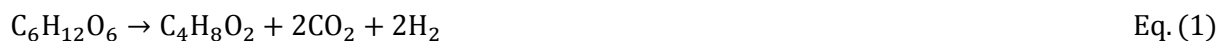


Figura 1 Esquema do processo de biodigestão anaeróbia
 Fonte: Chernicharo (2007)

As reações químicas de conversão da glicose a ácidos butírico, acético, propiônico, e láctico (Equações 1, 2, 3 e 4, respectivamente), de conversão dos ácidos butírico, propiônico e láctico em ácido acético (Equações 5, 6 e 7, respectivamente) e de conversão do acetato e do hidrogênio a metano (Equações 8 e 9, respectivamente) são apresentadas a seguir (CHERNICHARO, 2007).



É preciso garantir que haja grande quantidade de microrganismos ativos e que ocorra seu contato intenso com o substrato orgânico para a manutenção da máxima atividade dos microrganismos no processo de digestão anaeróbia (PEREIRA et al., 2009). Os requisitos ambientais que afetam essa atividade também devem ser mantidos controlados: nutrientes, temperatura, materiais tóxicos, alcalinidade, acidez e pH (CAMPOS et al., 2005).

As necessidades nutricionais englobam os macronutrientes nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio e os micronutrientes ferro, níquel, cobalto, molibdênio, zinco, manganês e cobre, em faixas de concentração, determinadas com base na composição empírica das células microbiana. Dois níveis ótimos de temperatura são associados à digestão anaeróbia: a mesófila (30 a 35°C) e a termófila (50 a 55°C). A toxicidade por sais é associada ao cátion do sal. Concentrações de cálcio de 100 a 200 mg L⁻¹, entre 2500 a 4500 mg L⁻¹, e acima de 8000 mg L⁻¹ são estimulantes, moderadamente inibidoras e fortemente inibidoras da atividade bacteriana, respectivamente. Concentrações de magnésio de 75 a 150 mg L⁻¹ são estimulantes da atividade bacteriana, entre 1000 a 1500 mg L⁻¹ são moderadamente inibidoras e acima de 3000 mg L⁻¹ são fortemente inibidoras. Concentrações de potássio de 200 a 400 mg L⁻¹, entre 2500 a 4500 mg L⁻¹, e acima de 12000 mg L⁻¹ são estimulantes, moderadamente inibidoras e fortemente inibidoras da atividade bacteriana, respectivamente (CHERNICHARO, 2007).

O tratamento de efluentes facilmente degradáveis via digestão anaeróbia possui grande aplicabilidade e é altamente eficiente devido à baixa produção de sólidos, ao baixo consumo de energia, aos baixos custos de implantação e operação, à tolerância a elevadas cargas orgânicas, à possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e à necessidade de menor área para implantação do sistema em relação a sistemas aeróbios (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; CABELLO et al., 2009).

A eficiência da digestão anaeróbia é constatada nos valores de remoção de matéria orgânica e de sólidos. No caso da água residuária de fecularia, foram registradas remoções de matéria orgânica de 71% (RIBAS; BARANA, 2003), 88% (KUCZMAN, 2012), 88,89% (BARANA; CEREDA, 2000), 92% (FERRAZ et al., 2009) e 96% (CORREIA; BIANCHI, 2008). Remoções de sólidos totais atingem valores de 90% (KUNZLER et al., 2013) e remoções de sólidos voláteis chegam a 98% (PALMA, 2012).

3.3 Produtos da biodigestão anaeróbia: biogás e biofertilizante

Como resultado da digestão anaeróbia de efluentes agroindustriais, dois principais produtos são obtidos: o biofertilizante e o biogás. O biogás pode ser utilizado como fonte de energia pela própria indústria de processamento da mandioca (CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009), levando à economia de outros recursos combustíveis requeridos no processo industrial, para a redução dos custos com obtenção de energia externa. A composição global do biogás produzido por um sistema anaeróbio varia conforme as condições ambientais e de funcionamento do processo. Em reatores que operam de maneira estável, a composição do biogás é razoavelmente uniforme, mas as proporções de metano e gás carbônico variam dependendo das características do composto orgânico degradado (CHERNICHARO, 2007). Em tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia sob diferentes condições de operação, foram encontrados conteúdos de metano no biogás com valores de 55 a 61% (LUO et al., 2009), 35% (RIBAS; CEREDA, 2004), 92% (RIBAS et al., 2009) e 56,8 a 80,9% (BARANA; CEREDA, 2000).

Os biodigestores no Brasil têm sido utilizados em duas principais vertentes: tratamento de efluentes e uso energético do biogás. No entanto, existe uma terceira vertente importante relacionada à aplicação do efluente de biodigestores como biofertilizante, que aumenta a sustentabilidade do sistema agrícola (KUNZ et al., 2004) e promove a reciclagem de nutrientes a fim de constituir um ciclo sustentável (SINGH; PRERNA, 2009).

Biofertilizante é a designação dada ao efluente líquido obtido da fermentação metanogênica da matéria orgânica e água (SANTOS, 2001). O biofertilizante gerado no processo de digestão anaeróbia atua sobre o metabolismo vegetal, pois possui alta atividade microbiana e é capaz de proporcionar maior proteção e resistência à planta contra agentes externos, além de atuar na ciclagem de nutrientes no solo (MEDEIROS et al., 2015). Os efluentes de biodigestores anaeróbios são ricos em material orgânico, com grande poder fertilizante. Fornecem elementos essenciais para o desenvolvimento de plantas, tais como nitrogênio, fósforo e potássio, além de micronutrientes. Sua utilização no solo pode melhorar as qualidades físicas, químicas e biológicas do mesmo (UBALUA, 2007). Aliada à vantagem do uso de fertilizantes naturais está a sustentabilidade em termos de economia de água, pois a utilização do biofertilizante tem um papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos como substituto para o uso de águas destinadas à agricultura e irrigação (SILVA et al., 2012).

No Brasil, alguns estudos recomendam a utilização do biofertilizante proveniente do tratamento anaeróbio de vinhaça (SILVA; ABUD, 2014), de água residuária da suinocultura (SILVA et al., 2012) e de água residuária de fecularia (PESSUTI et al., 2015) como

alternativa à irrigação agrícola sustentável. Estudos indicam que a utilização do efluente de reator anaeróbio de tratamento de água residuária de fecularia na cultura do milho pode proporcionar a diminuição do pH do solo sem extrapolar, contudo, a faixa considerada adequada para solos agrícolas, além de incrementar as concentrações de cálcio, magnésio, fósforo total, potássio total, potássio disponível e sódio total, sem causar efeito residual (INOUE et al., 2010).

3.4 Monitoramento da biodigestão anaeróbia: pH, alcalinidade e acidez

O tratamento de águas residuárias em reatores anaeróbios requer o monitoramento do pH, pois os microrganismos acidogênicos e metanogênicos têm suas atividades máximas em diferentes faixas ótimas de pH. As arqueas metanogênicas, que apresentam maior atividade metabólica em pH entre 6,6 e 7,4, são sensíveis a quedas de pH, enquanto as bactérias acidogênicas podem ainda se mostrar bastante ativas em pH tão baixo quanto 4,5. Assim, a produção de ácidos em um reator pode continuar livremente, apesar da produção de metano ter sido praticamente interrompida. Essa condição de instabilidade de reatores anaeróbios causa quedas na produção de biogás e na eficiência do tratamento, além de despreendimento de odores desagradáveis (CHERNICHARO, 2007).

A alcalinidade total, dada pela capacidade de neutralizar ácidos, é a soma das alcalinidades parcial (ou bicarbonato) e intermediária (devida aos ácidos voláteis) e permite prever acúmulo de ácidos em reatores anaeróbios, a fim de corrigir o problema antes que o pH seja afetado de maneira significativa. A alcalinidade bicarbonato (HCO_3^-) constitui a principal fonte de capacidade tampão na faixa de pH neutro e pode ser gerada em condições anaeróbias pela degradação de compostos orgânicos nitrogenados, sabões ou sais de ácidos orgânicos, redução de sulfitos e sulfatos. Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5, a capacidade de tamponamento do sistema anaeróbio é quase que completamente dependente do sistema gás carbônico/alcalinidade (CHERNICHARO, 2007).

O consumo da alcalinidade e o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis no processo anaeróbio, particularmente o ácido acético, podem levar a mudanças na população metanogênica (BOONAPATCHAROEN et al., 2007). Enquanto o decaimento do pH prejudica o crescimento da comunidade bacteriana metanogênica, causando redução significativa na produção de biogás (BUDIYONO; KUSWORO, 2011).

Quando há consumo excessivo de alcalinidade, pode-se proceder ao provimento desta pelo acréscimo de substâncias neutralizantes na fase acidogênica, dentre as quais estão aquelas que fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente: bicarbonato de sódio

(NaHCO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de amônia (NH_4HCO_3); e aquelas que reagem com o gás carbônico para formar a alcalinidade bicarbonato: cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cal virgem (CaO) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (CHERNICHARO, 2007).

Alguns agentes alcalinizantes podem oferecer problemas à digestão anaeróbia. A cal é bastante insolúvel e pode causar sérios problemas operacionais devido a precipitados e incrustações. A amônia anidro, embora apresente custo baixo, pode ser proibitiva porque o efluente pode ter amônia em excesso e oferecer toxicidade aos microrganismos. O hidróxido de cálcio pode se combinar com o dióxido de carbono presente no biodigestor e formar carbonato de cálcio, bastante insolúvel em água. Isto resulta na formação de uma crosta no interior do biodigestor e reduz sua eficiência, além de remover dióxido de carbono: uma fonte de alimento para as arqueas metanogênicas (CHERNICHARO, 2007).

Com a utilização de bicarbonato de sódio (FERRAZ et al., 2009) e hidróxido de sódio (RIBAS et al., 2010) foi possível corrigir o pH da água residuária de fecularia na fase inicial da digestão anaeróbia e manter constante a alcalinidade durante o processo de tratamento. No entanto, na prática, a definição de dosagem mínima de agente neutralizante é dificultada pela variação nas concentrações de ácidos orgânicos voláteis desde valores próximos a zero até valores de 2000 mg L^{-1} ou superiores (LUIZ et al., 1996).

O calcário dolomítico em pedras tem sido utilizado como alternativa para manter a alcalinidade com o intuito de superar os problemas causados pelos produtos químicos empregados como agentes alcalinizantes em reatores anaeróbios.

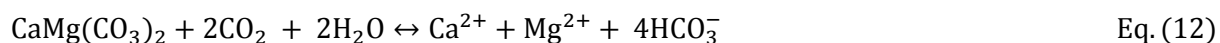
3.5 Calcário como agente alcalinizante na biodigestão anaeróbia

O calcário dolomítico em pedras tem vantagens como a rápida eficiência em corrigir a acidez, baixo custo, facilidade de manuseio e ausência de toxicidade. Além disso, em reatores anaeróbios, as pedras podem servir como material suporte aos microrganismos metanogênicos, a fim de que se permita a eliminação de outros meios suporte, como os anéis de PVC (RIBAS, 2003).

O calcário dolomítico é de origem sedimentar química, resultante da precipitação de substâncias que se encontram em dissolução. A origem da dolomita pode ter sido secundária, com a substituição do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de magnésio. A composição do calcário dolomítico ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) corresponde a aproximadamente 30,4% de CaO e 21,95% de MgO . A composição química da rocha em termos dos teores de CaCO_3 (ou CaO) e MgCO_3 (ou MgO) e a quantidade de impurezas são mais importantes que a composição mineralógica, dependendo da aplicação que se deseja

dar ao material e do produto final que se deseja obter. Em geral, as especificações podem ser físicas ou químicas, no entanto, em alguns casos, incluem-se os dois parâmetros. Especificações físicas, tais como durabilidade e degradação, as quais são importantes quando a rocha é usada *in natura* (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

Quando as pedras de calcário são empregadas para provimento de alcalinidade no tratamento de águas residuárias em reatores aeróbios e anaeróbios, as especificações químicas são importantes. A liberação dos óxidos de cálcio e magnésio e as reações com o gás carbônico fornecem alcalinidade bicarbonato ao meio, responsável por contrabalançar a acidez gerada durante a acidogênese. Os carbonatos de cálcio (CaCO_3), que são insolúveis, e os de magnésio (MgCO_3), que são pouco solúveis, reagem com o gás carbônico presente no meio e formam bicarbonatos solúveis (PÁDUA, 2002), como nas reações mostradas nas Equações 10, 11 e 12 (AYALA-PARRA et al., 2016).



O calcário tem sido utilizado para tamponamento em reatores de desnitrificação autotrófica de água residuária sintética (KOENIG; LIU, 2002; LIU; KOENIG, 2002; ZHOU et al., 2011), para tamponamento e provimento de carbono inorgânico para a síntese microbiana em desnitrificação autotrófica de água subterrânea (SIERRA-ALVAREZ et al., 2007, MOON et al., 2008), para elevação da alcalinidade bicarbonato e como fonte complementar de carbono para bactérias redutoras de sulfeto no tratamento de água de drenagem ácida, auxiliando também na remoção de metais pesados devido a formação de carbonatos (AYALA-PARRA et al., 2016) e para provimento de alcalinidade e aumento de pH, bem como precipitação de metais pesados em água de mina impactada (ROBINSON-LORA; BRENNAM, 2011). Pedras de calcário são também empregadas no tratamento anaeróbio de vinhaça (SOUZA, 2008; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2012), água residuária de farinha (RIBAS, 2003; RIBAS; CEREDA, 2003; RIBAS; CEREDA, 2004; OLIVEIRA, 2007) e água residuária de fecularia (PALMA, 2012).

Ao comparar o uso de hidróxido de sódio e calcário dolomítico na estabilização da água residuária de farinha, Ribas (2003) relata que em efluente estabilizado com calcário houve menor valor da relação acidez volátil/alcalinidade total, maior rendimento de biogás e maiores taxas de redução de carbono orgânico total. O pH médio foi de 5,98 em efluente de reator acidogênico contendo pedras de calcário dolomítico e de 7,70 em reator metanogênico para tratamento do efluente de reator acidogênico. Oliveira (2007) relata

média de pH de 6,58 em efluente de calha anaeróbia para tratamento de água residuária de farinha contendo pedras de calcário dolomítico, cujo resultado é um aumento de pH de 2,14 em relação ao afluente. Palma (2012) obteve média de pH de 6,69 em efluente de reator de tratamento de água residuária de fecularia com leito fixo de pedras de calcário dolomítico, representando aumento de 1,31 em relação à média de pH do afluente.

O controle do pH no tratamento de águas residuárias é importante também devido à necessidade de se obter um efluente com condições adequadas quando há interesse de aplicação em solo agrícola. Conforme Ribas et al. (2010), a água residuária da produção de farinha de mandioca estabilizada com calcário dolomítico na fase acidogênica do tratamento pode ser mais adequada para uso como fertilizante em relação àquela estabilizada com hidróxido de sódio, devido à absorção vegetal satisfatória de P, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por plantas de milho. A pesquisadora sugere a substituição do hidróxido de sódio pelo calcário dolomítico na estabilização da água residuária de farinha.

Contudo, a digestão anaeróbia pode transcorrer de forma a não haver necessidade de adição de agentes alcalinizantes. Em reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento da água residuária de fecularia, foram mantidos constantes a produção e o consumo de ácidos, como mostrado por meio da relação AV/AT, sem a necessidade de adição de agentes alcalinizantes (KUCZMAN et al., 2008). Kuczman et al. (2011) também não necessitaram do provimento de alcalinidade no tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia. No entanto, as cargas orgânicas volumétricas aplicadas são inferiores às aquelas atingidas quando são empregados agentes alcalinizantes ou mesmo meio suporte, bem como os tempos de detenção hidráulicos são superiores.

Palma (2012) utilizou pedras de calcário em reator anaeróbio e aplicou doze (12) cargas orgânicas volumétricas em 134 dias de operação do reator, que atingiu 16,43 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com TDH de 0,8 dias. Como isso, a pesquisadora demonstrou a rápida estabilização do processo para cada aumento de carga. O pH permaneceu entre 6,52 e 6,87, a alcalinidade total entre 735,60 a 1434,10 mg CaCO₃ L⁻¹ e a relação AV/AT entre 0,08 e 0,49. Esses resultados demonstram que o emprego de pedras de calcário dolomítico pode possibilitar aumentos substanciais de carga em reatores anaeróbios.

No entanto, alguns aspectos ainda são pouco explorados em estudos científicos, como as quantidades de pedras a serem utilizadas em relação ao volume útil dos reatores. Ribas (2003) e Palma (2012) utilizaram relação de massa de pedras:volume útil de reator de 1:1. A segunda autora considerou que uma relação menor pode ser suficiente, com a vantagem de ocupar menor volume do reator. Assim, pesquisas devem ser conduzidas a fim de serem determinadas as vantagens e as intercorrências do emprego das pedras de calcário em reatores anaeróbios.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.10, n.2, p.152-161, 2005.

ARAÚJO, N.C. de; FERREIRA, T.C.; OLIVEIRA, S.J.C.; GONÇALVES, C.P.; ARAÚJO, F. de A. C. de. Avaliação do uso de efluente de casas de farinha como fertilizante foliar na cultura do milho (*Zea mays* L.). **Engenharia na agricultura**, Viçosa - MG, v.20 n.4, 2012.

AYALA-PARRA, P.; SIERRA-ALVAREZ, R.; FIELD, J.A. Treatment of acid rock drainage using a sulfate-reducing bioreactor with zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v.308, p.97–105, 2016.

BARANA, A.C.; CEREDA, M.P. Cassava wastewater manipueira treatment using a two-phase anaerobic biodigestor. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.20, n.2, p.183-6, 2000.

BARROS, F.F.C.; QUADROS, C.P. de; PASTORE, G.M. Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por *Bacillus subtilis* em manipueira. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.28, n.4, p.979-985, 2008.

BORJA, R.; BANKS, C.J.; MARTIN, A. Influence of the organic volumetric loading rate on soluble chemical oxygen demand removal in a down-flow fixed-bed reactor treating abattoir wastewater. **Chemistry of the Biotechnology**, v.64, p.361-366, 1995.

BOONAPATCHAROEN, N.; MEEPIAN, K.; CHAI PRASERT, P.; TECHKARNJANARUK, S. Molecular Monitoring of Microbial Population Dynamics During Operational Periods of Anaerobic Hybrid Reactor Treating Cassava Starch Wastewater. **Microbial Ecology**, v.54, p.21–30, 2007.

BRASIL (País). Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**, p.4, 2011.

BUDIYONO, B.; KUSWORO, T.D. Biogas production from cassava starch effluent using microalgae as biostabilisator. **International Journal of Science and Engineering**. v.2, n.1, p.4-8, 2011.

CABELLO, E.P.; SCOGONAMIGLIO, F.P.; TERÀN, F.J.C. Tratamento de Vinhaça em reatores anaeróbios de leito fluidizado. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, v.6, n.1, p.321-338, 2009.

CAMILI, E.A.; CABELLO, C. Avaliação do processo de flotação no tratamento da manipueira originada da fabricação de farinha de mandioca. **Revista Energia na Agricultura**, v.23, n.1, p.32-45, 2008.

CAMPOS, C.M.M.; SALÉH, B.B.; CARMO, F.R. Determination of kinetic parameters of a lab-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) removing organic loading from swine manure effluents. **Revista Ciência e Agrotecnologia**. v.29, p.1045-1051, 2005.

CARDOSO, E. **Uso de manipueira como biofertilizante no cultivo do milho: avaliação do efeito no solo, nas águas subterrâneas e na produtividade do milho**. 2005. 53f. Dissertação – Mestrado em Ciências Ambientais - Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2005.

CASSONI, V.; CEREDA, M.P. Avaliação do processo de fermentação acética da manipueira. **Revista Energia na Agricultura**. Botucatu, v.26, n.4, p.101-113, 2011.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Mandioca/CEPEA: Produção de fécula é a maior em 12 anos**. Escola Superior De Agricultura Luiz De Queiroz, Universidade de São Paulo, 2015.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam. v.17, n.2, p.105-110, 2009.

CHERNICHARO C.A.L. **Biological Wastewater Treatment Series: Anaerobic Reactors**. V. 4. Belo Horizonte: Department of Sanitary and Environmental Engineering Federal University of Minas Gerais, Brazil. Ed. ESA and IWA publishing, 2007.

COLIN, X.; FARINET, J.L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v.98, p.1602-1607, 2006.

CORREIA, G.T.; BIANCHI, V.L. Del. Tratamento biológico de água residuária da produção de farinha de mandioca utilizando reator anaeróbico compartimentado vertical (RACOV). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.29, n.2, p.159-166, 2008.

CREMONEZ, P.A.; FEIDEN, A.; SANTOS, R.F.; ROSSI, E. de; NADALETI, W.C.; ANTONELLI, J. Biodigestão anaeróbica no tratamento de águas residuárias de fecularias. **Acta Iguazu**, Cascavel, v.2, n.2, p.89-99, 2013.

DAMASCENO, S.; CEREDA, M.P.; PASTORE, G.M.; OLIVEIRA, J.G. Production of volatile compounds by *Geotrichum fragrans* using cassava wastewater as substrate. **Process Biochemistry**, v.39, p.411-414, 2003.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSEN, A. **Biogas from waste and renewable resources**. Verlag: Wiley-VCH, 2008, 445p.

FEIDEN, A. **Avaliação da eficiência de lagoas de tratamento de resíduos líquidos**. In: Cereda, M. P. (Coord.) Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill. v.4, cap.13, p.186- 201, 2001.

FERRAZ, F.M.; BRUNI A.T.; DEL BIANCHI V.L. Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) in treatment of Cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.40, p.48-53, 2009.

FUKUDA, W.M.G.; FUKUDA, C.; VASCONCELOS, O.; FOLGAÇA, J.L.; NEVES, H.P.; CARNEIRO, G.T. Variedades de mandioca recomendadas para o estado da Bahia. **Bahia Agrícola**, v.7, n.3, p.27-30, 2006.

GODOY, A.M.G.; SANTOS, R.J.C. Gestão dos Efluentes Líquidos das Indústrias de Farinha de Mandioca de Araruna - PR. **Produto e Produção**, v.7, n.3, p.37-49, 2004.

INOUE, K.R.A.; SOUZA, C. de F.; MATOS, A.T. de; SANTOS, N.T.; ALVES, E.E.N. Características do solo submetido a tratamentos com biofertilizante obtidos na digestão da manipueira. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, João Pessoa, v.4, n.2, p.47-52, jun. 2010.

KOENIG, A.; LIU, L.H. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors. **Journal of Biotechnology**, v.99, p.161-171, 2002.

KUCZMAN, O. **Tratamento de efluente de fecularia em reator anaeróbio tubular horizontal piloto com meio suporte e agitação**. 2012, 149f. Tese de Doutorado em Engenharia Agrícola - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR, 2012.

KUCZMAN, O.; GOMES, S.D.; TAVARES, M.H.F.; TORRES, D.G.B.; ALCÂNTARA, M.S. Methodology development for anaerobic treatment of cassava starch extraction effluent. In: IX TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA, 2008, Ilha de Páscoa. **Anais...** Ilha de Pascoa, p.973-978, 2008.

KUCZMAN, O.; GOMES, S.D.; TAVARES, M.H. F.; TORRES, D.G.B.; ALCÂNTARA, M.S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.31, n.1, p.143-149, 2011.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M.M.; OLIVEIRA, P.A.; MATEI, R.M.; MIGUEL, W.C. Utilização de Biodigestor Abastecido com dejetos de Suínos em uma pequena Propriedade Rural. **Anais...** III Simpósio Gaúcho de Educação Ambiental, Erechim, Brasil, 2004.

KUNZLER, K.R.; GOMES, S.D.; PIANA, P.A.; TORRES, D.G.B.; VILAS BOAS, M.A.; TAVARES, M.H.F. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. **Engenharia Agrícola** [online]. v.33, n.4, p.612-624. ISSN 0100-6916. 2013.

LAMAISON, F.; REGINATTO, V.; AMANTE, E.R.; ANTÔNIO, R.V. Produção de biocombustíveis a partir da água residuária do processamento da mandioca. **Second International Workshop | Advances in Cleaner Production**. São Paulo – Brazil – May 20th-22nd – 2009.

LIU, L.H.; KOENIG, A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments. **Process Biochemistry**, v.37, p.885–893, 2002.

LUIZ, O.M.; BEAL, L.L.; LUCA, S.J. de. Requerimento de alcalinidade em processos biológicos anaeróbios In: AIDIS. Consolidación para el desarrollo. México, D.F, AIDIS, 1996. **Anais...** México. p.1-4, 1996.

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q. Enhanced treatment efficiency of an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) for cassava stillage with high solids content. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.107, n.6, p.641–645, 2009.

MARQUES, M.C. **Atributos do solo, qualidade do lixiviado e crescimento de plantas de milho sob aplicação de água residuária da mandioca**. 2009, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2009.

MEDEIROS, M.B.; WANDERLEY, P.A.; FRANKLIN, F.; FERNANDES, F.S.; ALVES, G.R.; DANTAS, P.; CORDÃO, R.P.; XAVIER, W.M.R.; LEAL NETO, J.S. Uso de biofertilizantes líquidos no manejo ecológico de pragas agrícolas. In: **Encontro Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, n. esp, p.556-564, 2015.

MOON, H.S.; SHIN, D.H.; NAM, K.; KIM, J.Y. A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier. **Chemosphere** v.73, p.723–728, 2008.

NASU, E.G.C. **Composição química da manipuera e sua potencialidade no controle de Meloidogyne incognita em tomateiro no Oeste do Paraná**. 2009. 74f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon – PR, 2009.

NETO, E.D.D.; ALVARENGA, L.H.; COSTA, L. de M.; NASCIMENTO, P.H.; SILVEIRA, R.Z.; LEITE, L.H.M. Implementação e Avaliação de um Biodigestor de Produção Descontínua. **Revista eletrônica E-xacta**, v.3, n.2. 2010.

OLIVEIRA, K.R.F. de. **Processos ecotecnológicos no tratamento de efluentes líquidos de fecularia**. 2007. 111f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2007.

OLIVEIRA, S.S.; RIBAS, M.M.F.; CEREDA, M.P. Mecanismos de destoxificação de linamarina de água residual da industrialização da farinha de mandioca, em digestão anaeróbia com separação de fases. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2003, Joinville. **Anais...** Joinville, 2003.

OLIVEIRA JUNIOR, V.P.; ALMEIDA, F.F.P de; CEREDA, M.P. Dolomitic limestone use for stabilization of vinasse in the acidogenic phase of anaerobic digestion. Proceeding of the 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation; 2012. **Anais...** Porto, Portugal: 2012.

PÁDUA, H.B. de. **Águas com dureza e alcalinidade elevada. Observações iniciais na Região de Bonito/MS** - Registro de dados - 2001/2 - alguns conceitos e comportamentos ambientais (parte 01); 64f. 2002. Disponível na Internet.

PALMA, D. **Tratamento de água residuária de fecularia em reator anaeróbio com leito fixo de pedras de calcário dolomítico**. 2012. 76f. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

PARANÁ (Estado). Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 70 de 11 de agosto de 2009**, Anexo 7, p.1, 2009.

PEREIRA, E.L.; CAMPOS, C.M.M.; MONTERANI, F. Efeitos do pH, acidez e alcalinidade na microbiota de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando efluentes de suinocultura. **Revista Ambi-Água**, Taubaté. v.4, n.3, p.157-168, 2009.

PESSUTI, C.A.A.; HERMES, E.; NEVES, A.C.; SILVA, R.P. da.; PENACHIO, M.; ZENATTI, D.C. Diferentes doses de biofertilizante proveniente da digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca no cultivo de soja. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**. Florianópolis, n. esp, p.556-564, 2015.

RIBAS M.M.F. **Comparação da estabilização da manipueira com calcário e hidróxido de sódio na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia e uso do biofertilizante. ????** (Dissertação) Mestrado em Energia na Agricultura: Faculdade de ciências agrônômicas UNESP; 2003.

RIBAS, M.M.F.; BARANA, A.C. Start-up Adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.60, n.2, p.223-229, 2003.

RIBAS, M.M.F.; CEREDA, M.P. Comparação da estabilização da manipueira com calcário e hidróxido de sódio na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia. **Energia na Agricultura**, v.19, p.33–46, 2004.

RIBAS, M.M.; CEREDA, M.P. Stabilization of cassava wastewater during acidogenic phase in anaerobic reactor with sodium hydroxide and two sizes of dolomitic limestone. **Journal of Food Crops**, Trivandrum, v.29, p.1-6, 2003.

RIBAS, M.M.F.; CEREDA, M.P.; VILLAS BÔAS, R.L. Use of Cassava Wastewater Treated Anaerobically with Alkaline Agents as Fertilizer for Maize (*Zea mays* L.) **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.53, n.1, p.55-62, 2010.

RIBAS, M.M.F.; CUNHA, M.E.; CEREDA, M.P. Método de número mais provável para avaliação de grupos fisiológicos de microrganismos em digestão anaeróbia de água residuária de mandioca. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 5, n.3, p.401-417, 2009.

ROBINSON-LORA, M.A.; BRENNAN, R.A. Anaerobic precipitation of manganese and co-existing metals in mine impacted water treated with crab shell-associated minerals. **Applied Geochemistry**, v.26, p.853–862, 2011.

SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. de. **Calcário e Dolomita**. Rochas e Minerais Industriais – CETEM. Rio de Janeiro, 2005. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. p.327-350, 2005.

SANTOS, A.C.V. A ação múltipla do biofertilizante líquido como ferti fitoprotetor em lavouras comerciais. In: Hein, M. (org). Encontro de Processos de Proteção de Plantas: Controle ecológico de pragas e doenças, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: Agroecológica, p.91-96, 2001.

SANTOS, J.I.; ROGÉRIO, F.; MIGLIAVACCA, R.A.; GOUVEIA, B.; SILVA, T.B.; BARBOSA, M.C. Efeito da adubação potássica na cultura do crambe. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v.28, n.3, p.346-350. 2012.

SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Variáveis de qualidade das águas**.

Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>> Acesso em: 24 fev. 2010.

SIERRA-ALVAREZ, R.; BERISTAIN-CARDOSO, R.; SALAZAR, M.; GÓMEZ, J.; RAZO-FLORES, E.; FIELD, J.A. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. **Water research**, n.41, p.1253–1262, 2007.

SILVA, C.E.F.; ABUD, A.K.S. Acompanhamento do Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) na Biodigestão de Vinhaça e Utilização de seu Biofertilizante em Sementes de Feijão. **Scientia Plena** v.10, n.7, 2014.

SILVA, F.F.; FREITAS, P.S.L.; BERTONHA, A.; REZENDE, R.; GONÇALVES, A.C.A.; DALLACORT, R. Flutuação das características químicas do efluente industrial de fecularia de mandioca. **Acta Scientiarum: Agronomy**, v.25, n.1, p.167-175, 2003.

SILVA, W.T.L. da; NOVAES, A.P. de; KUROKI, V.; MARTELLI, L.F. de A.; MAGNONI JÚNIOR, L. Avaliação físico-química de efluente gerado em biodigestor anaeróbio para fins de avaliação de eficiência e aplicação como fertilizante agrícola. **Química Nova**, v.35, n.1, p.35-40, 2012.

SINGH, S.P.; PRERNA, P. Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.1569–157, 2009.

SOUZA, A.J.Q. de. **Tratamento anaeróbio de vinhaça em RAHLF acidogênico e metanogênico**. 2008. 45f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Maringá, 2008.

SUMAN, P.A.; URBANO, L.H.; LEONEL, M.; MISCHAN, M.M. Efeitos de parâmetros de fermentação na produção de etanol a partir de resíduo líquido da industrialização da mandioca (manipueira). **Acta Scientiarum. Technology**. Maringá, v.33, n.4, p.379-384, 2011.

SUZUKI, A.B.P.; FEIDEN, A.; FERNANDES, D.M.; MARTINS, G.I.; FARIA, R.A.P. Utilização de manipueira juntamente com sólidos da cama de aviário em biodigestores para geração de biogás. **Ambiência** - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, v.8, n.3, p.809-820, 2012.

TORRES, D.G.B. **Meios-suporte no tratamento anaeróbio da manipueira**. 68f. 2009, Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2009.

UBALUA, A.O. Cassava wastes: treatment options and value addition alternatives. **African Journal of Biotechnology**, Abraka, v.6. n.18, p.1065-1073, 2007.

WOSIACKI, G.; FIORETTO, A.M.C.; ALMEIDA, M.M.; CEREDA, M.P. **Utilização da manipueira para produção de biomassa**. In: CEREDA, M. P (coord.) Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. v. 4. São Paulo: Fundação CARGILL, p.117-185, 2001.

ZHOU, W.; SUN, Y.; WU, B.; ZHANG, Y.; HUANG, M.; MIYANAGA, T.; ZHANG, Z. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone. **Journal of Environmental Sciences**, v.23, n.11, p.1761–1769, 2011.

5 ARTIGOS

5.1 Artigo 1 - Influência de diferentes quantidades de pedras de calcário dolomítico na alcalinidade em reatores anaeróbios horizontais de tratamento de água residuária de fecularia

RESUMO

Dentre os efluentes líquidos agroindustriais com elevado potencial poluidor devido à carga orgânica, está a água residuária de fecularia, resultante do processamento da mandioca para extração de fécula. Grande parte da matéria orgânica presente neste resíduo é composta por açúcares de rápida fermentação, os quais são responsáveis pela acidificação do líquido tão logo ele é gerado. Assim, durante o processo de tratamento anaeróbio da água residuária de fecularia, faz-se necessário o controle da alcalinidade a fim de manter o pH em níveis adequados à atividade metanogênica. Vários produtos químicos podem ser empregados para este fim, no entanto, alguns deles podem causar problemas à biodigestão ou aos biodigestores. Com o intuito de evitar esses problemas, este trabalho testou a influência de duas diferentes relações de massa de pedras de calcário dolomítico por volume útil de reator na alcalinidade do sistema de tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia. Foram utilizados dois reatores horizontais com volumes úteis de 3,38 L. A relação entre a massa de pedras de calcário e o volume útil foi de 1:2 no reator A e de 1:4 no reator B. As pedras de calcário, padronizadas de modo a terem granulometria entre 9,5 e 11,2 mm de diâmetro, foram dispostas na porção inicial dos reatores, por onde ocorria a entrada da água residuária. Após o período de estabilização dos sistemas de tratamento, foram aplicadas, consecutivamente, seis cargas orgânicas volumétricas (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹), com os respectivos tempos de detenção hidráulica (4,02; 3,07; 2,05; 1,69; 1,69 e 1,13 dias). Observou-se, para cada aumento de COV, que ambos os reatores requeriam o mesmo período para estabilização (aproximadamente 5 dias). Os resultados estatísticos dos parâmetros estudados nos efluentes dos reatores (pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, acidez volátil, relação acidez volátil/alcalinidade total, relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial, cálcio, magnésio e ácidos orgânicos voláteis – láctico, acético, butírico e propiônico) apontaram diferenças significativas entre os dois reatores (quanto às proporções de pedras de calcário testadas) somente em relação ao Mg²⁺ onde a maior concentração ocorreu no efluente do reator A. No entanto, ocorreram diferenças significativas entre as cargas orgânicas aplicadas em cada reator em relação aos parâmetros AP, AT, AV, AV/AT, Ca²⁺ e Mg²⁺. Os melhores resultados quanto aos principais parâmetros de monitoramento do sistema anaeróbio ocorreram nos tratamentos 2,30, 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹: Valores de pH acima de 8,0; elevadas concentrações de alcalinidade devido aos bicarbonatos e alcalinidade total (acima de 1500 mg CaCO₃ L⁻¹), coincidindo com as maiores concentrações de magnésio nos efluentes dos reatores (67,28 a 114,90 mg L⁻¹). Concluiu-se que as quantidades de pedras de calcário não tiveram influência sobre o processo de tratamento nos dois reatores, sendo que a menor quantidade pode ser empregada com eficiência, pois a liberação de íons cálcio e magnésio garantiu o fornecimento de alcalinidade ao sistema anaeróbio.

Palavras-chave: acidez, alcalinidade, cálcio, magnésio

5.1.1 INTRODUÇÃO

A água residuária de fecularia, resultante dos processos de lavagem e de prensagem das raízes de mandioca para extração de fécula, requer tratamento devido às suas características impactantes ao meio ambiente, como a elevada quantidade de matéria orgânica (15000 mg L^{-1}) e baixo pH (em torno de 4,0) (KUCZMAN et al., 2011). O Brasil possui 68 fecularias ativas (CEPEA, 2015) que processam 18,22 mil toneladas de mandioca por dia e geram cerca de 2,5 a 5 m^3 de resíduo líquido por tonelada de mandioca processada (FEIDEN, 2001).

A fim de se evitar que esse resíduo altamente danoso à vida aquática atinja o meio ambiente, seu tratamento via biodigestão anaeróbia apresenta resultados de remoção de matéria orgânica acima de 90% (CORREIA; BIANCHI, 2008; FERRAZ, et al., 2009), além de impulsionar a produção de biogás (SANTOS et al., 2012) e o aproveitado do efluente dos biodigestores como biofertilizante (RIBAS et al., 2010).

Devido à presença de elevadas concentrações de açúcares solúveis de rápida fermentação, representados por mais de 43 g de glicose por litro de água residuária (CASSONI; CEREDA, 2011), a água residuária de fecularia pode causar acidificação dos sistemas anaeróbios e levar ao choque ácido durante a fase metanogênica (CORREIA; BIANCHI, 2008). O decaimento do pH prejudica o crescimento da comunidade bacteriana metanogênicas e causa redução significativa na produção de biogás (BUDIYONO; KUSWORO, 2011). Isso pode ser evitado com a correção do pH afluente durante a partida dos biodigestores e com o monitoramento da alcalinidade nos sistemas de tratamento.

Alcalinidade total é a capacidade de neutralizar ácidos, dada pela soma da alcalinidade bicarbonato e da alcalinidade devido aos ácidos voláteis. Seu monitoramento permite prever acúmulo de ácidos em reatores anaeróbios, a fim de corrigir o problema antes que o pH seja afetado de maneira significativa.

Como alternativa econômica e eficiente para provimento de alcalinidade, têm-se empregado pedras de calcário dolomítico no tamponamento em reatores de desnitrificação autotrófica de água residuária sintética (KOENIG; LIU, 2002; LIU; KOENIG, 2002; ZHOU et al., 2011), no tamponamento e provimento de carbono inorgânico para a síntese microbiana em desnitrificação autotrófica de água subterrânea (SIERRA-ALVAREZ et al., 2007, MOON et al., 2008), no tratamento anaeróbio de vinhaça (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2012) e de água residuária de farinha de mandioca (RIBAS; CEREDA 2003; OLIVEIRA, 2007). Contudo, pesquisas que empregam o calcário dolomítico no tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia de mandioca são menos frequentes (PALMA, 2012).

A eficiência do calcário dolomítico em fornecer alcalinidade advém da sua composição química ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), que corresponde a aproximadamente 30,4% de CaO e 21,95% de MgO (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005). Os carbonatos de cálcio (CaCO_3), que são insolúveis, e os de magnésio (MgCO_3), que são pouco solúveis, são liberados das pedras de calcário e reagem com o gás carbônico presente no meio, formando bicarbonatos solúveis (PÁDUA, 2002).

No entanto, alguns aspectos do emprego de pedras de calcário em reatores anaeróbios ainda são pouco explorados em estudos científicos, como a relação massa de pedras:volume útil de reator, a granulometria mais indicada e os efeitos da dissolução das pedras de calcário sobre a atividade dos microrganismos.

Assim, os objetivos deste trabalho foram testar a influência do calcário em pó na atividade metanogênica específica do lodo anaeróbio, testar os incrementos de alcalinidade e pH promovidos em meio líquido por diferentes quantidades e granulometrias de pedras de calcário e avaliar duas diferentes relações de massa de pedras de calcário dolomítico por volume útil de reator na estabilidade e na eficiência do tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia em reatores horizontais de fase única.

5.1.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.1.2.1 Substrato

A água residuária de fecularia foi coletada em indústria de processamento de mandioca para extração de fécula (Toledo, PR, Brasil). O local de coleta foi a canaleta de recirculação onde a água proveniente da moagem da mandioca era destinada à lavagem das raízes, sem tratamento prévio.

Na Figura 1 está apresentado o fluxograma simplificado da fecularia, especificando o ponto de coleta da água residuária. Na Figura 2 está apresentada a canaleta de recirculação de coleta da água residuária.

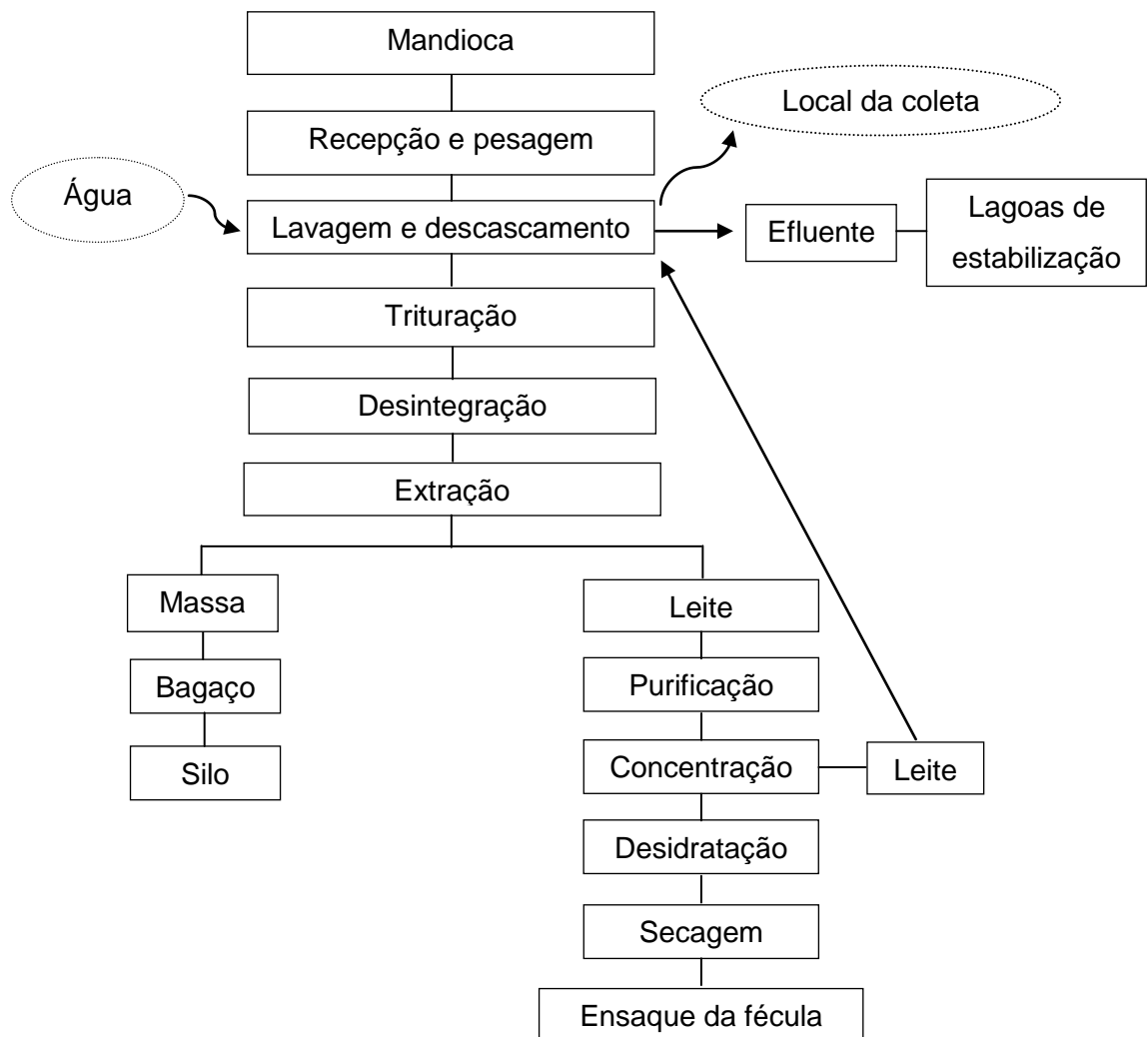


Figura 1 Fluxograma simplificado da fecularia e ponto de coleta da água residuária



Figura 2 Canaleta de coleta de água residuária de fecularia

Após transporte até o local do experimento (Universidade Estadual do Oeste do Paraná - *Campus* de Cascavel), a água residuária foi homogeneizada para coleta de amostras para caracterização e armazenada em freezer, onde manteve-se congelada até o momento da utilização, quando foi descongelada à temperatura ambiente conforme necessidade de alimentação dos reatores. Foram realizadas quatro coletas, após as quais amostras da água residuária foram submetidas às análises químicas para caracterização (Tabela 1).

Tabela 1 Caracterização química dos lotes de água residuária de fecularia

Parâmetro	Unidade	1º lote	2º lote	3º lote	4º lote	Referência
pH	-	6,65	4,75	5,85	5,09	APHA et al. (2005)–4500B
Ácido Lático	mg L ⁻¹	647,88	778,67	288,88	531,14	Penteado (2012)
Ácido Acético	mg L ⁻¹	731,88	1222,74	2751,97	1383,79	Penteado (2012)
Ácido Propiônico	mg L ⁻¹	151,34	142,87	41,41	50,11	Penteado (2012)
Ácido Butírico	mg L ⁻¹	-	-	-	-	Penteado (2012)
Cálcio	mg L ⁻¹	431,62	364,83	501,56	416,54	APHA et al. (2005)–3111C
Magnésio	mg L ⁻¹	74,28	83,37	73,03	37,97	APHA et al. (2005)–3111C
Demanda Química de Oxigênio	mg O ₂ L ⁻¹	9225,50	8787,14	9623,90	13037,51	APHA et al. (2005)-5220D

Os procedimentos para a análise dos ácidos orgânicos voláteis foram: centrifugação das amostras a 5000 rpm por 10 minutos, diluição em água ultrapura Mili-Q na proporção de 1:5, filtração em membrana de acetato de celulose com poro de 0,2 µm e acidificação com 40 µL de solução de H₂SO₄ 1N, submissão à leitura em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As condições de leitura foram: coluna Aminex HPX-87H marca Bio-Rad (300 mm x 7,8 mm), detector UV com comprimento de onda de 208 nm, temperatura de 47 °C, fluxo de 0,6 mL min⁻¹ e 90% de fase móvel constituída de água ultrapura Mili-Q acidificada com H₂SO₄ (0,005%) (PENTEADO, 2012). Os tempos de detecção dos ácidos

lático, acético, propiônico e butírico foram 9,8, 11,6, 13,5 e 16,7 minutos, respectivamente, enquanto o tempo total de corrida foi de 30 minutos.

5.1.2.2 Inóculo

Para o preparo do inóculo foi utilizado lodo anaeróbio proveniente de biodigestor de escala piloto, utilizado no tratamento de água residuária de fecularia, localizado na mesma indústria onde foram realizadas as coletas de água residuária. O lodo encontrava-se aderido a anéis de bambu que serviam como meio suporte no biodigestor (Figura 3).



Figura 3 Lodo anaeróbio aderido a anéis de bambu provenientes de biodigestor

Após coleta, o lodo foi aclimatado em estufa incubadora tipo BOD a 28°C por cinco dias. O inóculo foi preparado com 70% de água residuária de fecularia e 30% de lodo em relação ao volume útil dos reatores (3,38 L). A caracterização do lodo anaeróbio é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 Caracterização físico-química do lodo anaeróbio

Parâmetros	Unidade	Referências	Médias
Íons Ca ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)–3111C	*
Íons Mg ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)–3111C	46,47
STV	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)–2540E	20829,33

*Abaixo dos limites de detecção do equipamento

Parte do lodo anaeróbio foi destinada à realização do teste de Atividade Metanogênica Específica, como descrito no item 5.1.2.4, referente ao teste preliminar número 1. Outra fração foi destinada à inoculação dos reatores. Na Figura 4 são apresentados os procedimentos referentes ao lodo anaeróbio desde sua coleta até sua utilização.

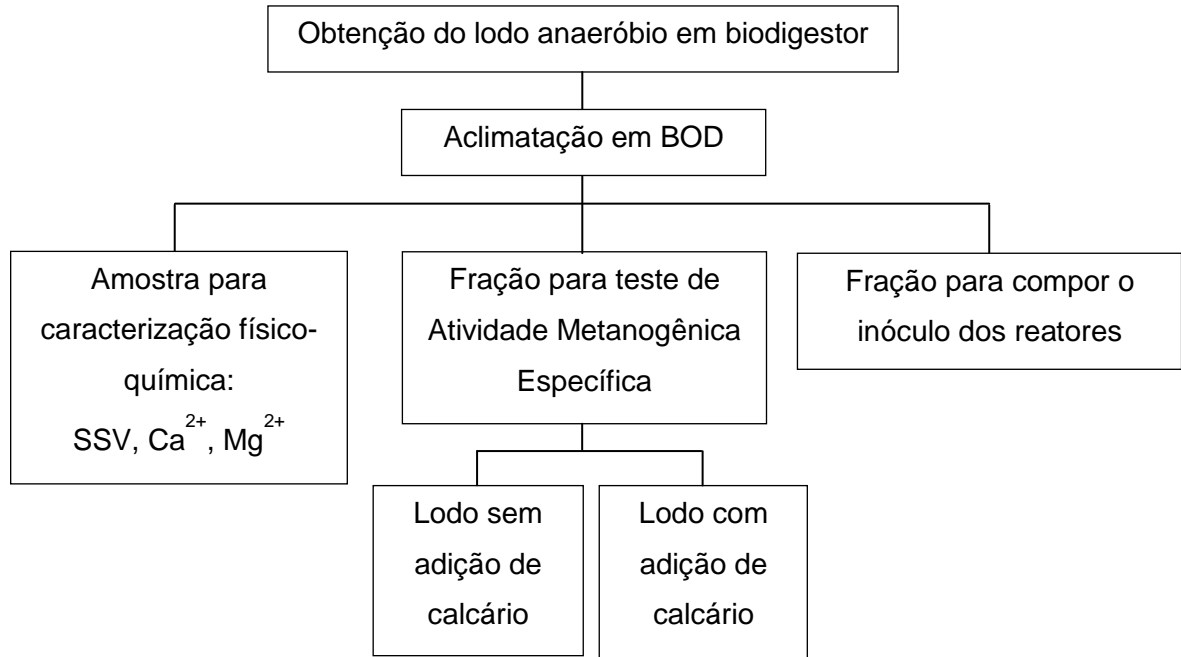


Figura 4 Esquema referente aos procedimentos adotados com o lodo anaeróbio

5.1.2.4 Agente alcalinizante

As pedras de calcário dolomítico foram padronizadas quanto à granulometria, inicialmente procedendo-se a quebra com martelo e posteriormente o peneiramento utilizando-se peneiras ABNT (Figura 5). No experimento foram utilizadas pedras que passaram em peneira 7/16" e ficaram retidas em peneira 3/8", perfazendo diâmetros entre 9,5 a 11,2 mm. Esta granulometria foi determinada com base na relação entre o diâmetro do meio suporte e o diâmetro dos reatores de aproximadamente 1:10, conforme Rodriguez (2010), a fim de que se evitassem efeitos de parede e caminhos preferenciais.

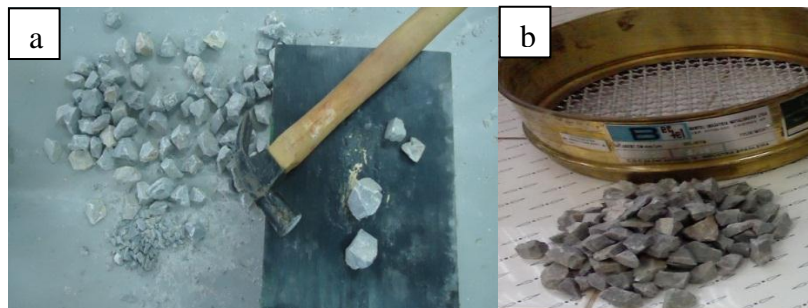


Figura 5 Padronização das pedras de calcário dolomítico: quebra com martelo (a) e peneiramento (b)

Uma amostra das pedras foi moída em prensa hidráulica para a obtenção do calcário em pó, o qual, após passar em peneira ABNT 60 (Figura 6), foi submetido à análise química quantitativa total de óxido de cálcio e óxido de magnésio por espectrometria de fluorescência de raios-X, em espectrofotômetro Panalytical, modelo Axios Max. A caracterização foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (Curitiba) e mostrou que o calcário apresentava 31,81% (m/m) de óxidos de cálcio e 22,68% (m/m) de óxido de magnésio.

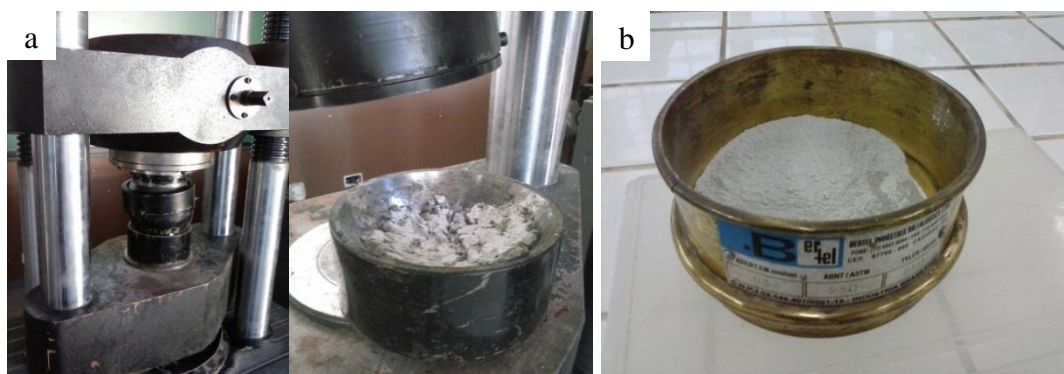


Figura 6 Moagem das pedras de calcário em prensa hidráulica (a) e peneiramento do calcário em pó em peneiras ABNT (b)

A determinação da quantidade de pedras a ser utilizada em cada reator foi baseada na quantidade utilizada por Palma (2012) em reator anaeróbio utilizado no tratamento de água residuária de fecularia em que foi utilizada a relação 1:1, em termos de massa de pedras de calcário por volume útil de reator. No referido trabalho, foi verificado que quantidades menores poderiam ser suficientes para fornecer a alcalinidade necessária. Desta forma, neste experimento, foram testadas outras relações: 1:2 (1,690 Kg de pedras para 3,38 L de líquido) no reator A e 1:4 (0,845 Kg de pedras para 3,38 L de líquido) no reator B.

As pedras de calcário dos dois conjuntos foram secas em estufa a 60 °C por 24 horas, resfriadas à temperatura ambiente em dessecador para evitar umidade e pesadas para a obtenção da massa seca. Em seguida, cada conjunto de pedras foi acondicionado em um saco de rede de ráfia (Figura 7) a fim de que permanecessem dispostas na porção inicial dos reatores, por onde ocorria a entrada da água residuária, durante todo o período de operação.

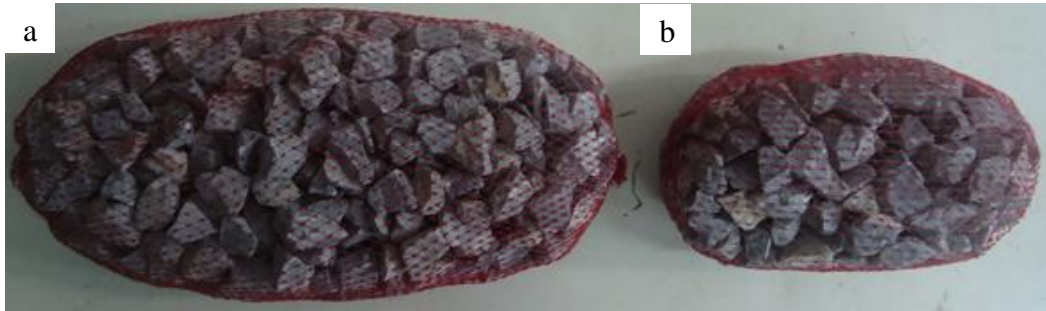


Figura 7 Conjuntos de pedras em sacos de ráfia: 1,690 Kg (a) e 0,845 Kg (b)

Parte do calcário em pó obtido por moagem foi destinada à realização do teste de Atividade Metanogênica Específica do lodo anaeróbico, descrita no item 5.1.2.4, referente ao teste preliminar número 1. Parte das pedras de calcário foi padronizada quanto à granulometria para utilização no teste preliminar número 2, referente à dissolução das pedras, apresentado o item 5.1.2.5. Outra parte das pedras foi utilizada para compor o leito nos reatores. A Figura 8 representa os procedimentos adotados com as pedras de calcário desde sua obtenção até sua utilização.

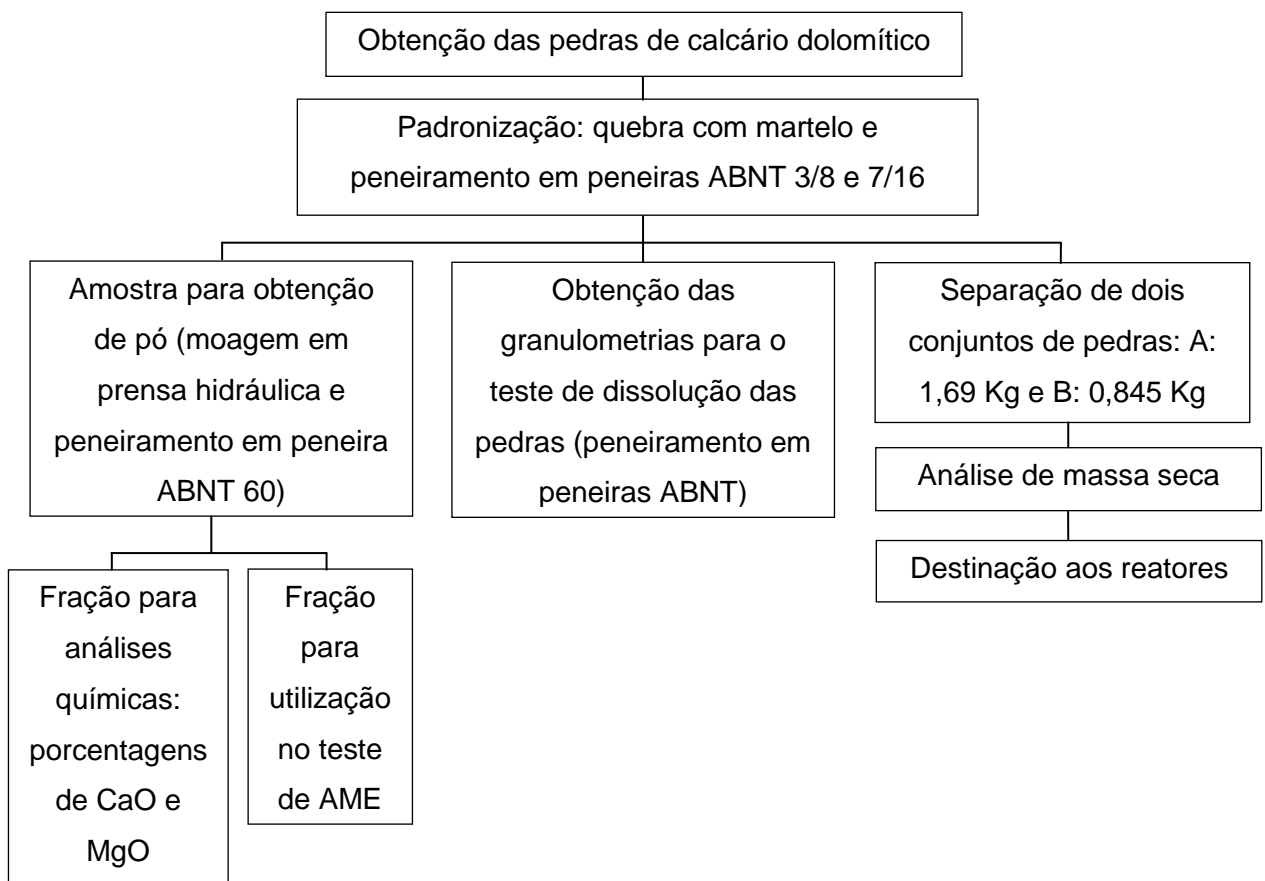


Figura 8 Esquema referente aos procedimentos adotados com o calcário dolomítico

5.1.2.4 Teste preliminar 1: Atividade metanogênica específica do lodo anaeróbio com diferentes quantidades de calcário dolomítico em pó

Considerando-se que a dissolução das pedras de calcário dolomítico pode liberar diferentes quantidades de Ca e Mg no meio, em função da relação massa de pedra:volume útil de reator, e que essas quantidades podem causar algum efeito sobre a atividade do lodo, foi realizado o teste da atividade metanogênica específica do lodo (AME). Para tanto, foram testadas diferentes concentrações de cálcio e magnésio na forma de calcário em pó. Nos ensaios, foram empregados os protocolos adaptados de Rocha et al. (2001), Alves et al. (2005) e Chernicharo (2007).

Protocolo do teste

O protocolo foi realizado seguindo-se os passos: determinação da quantidade de sólidos suspensos voláteis presentes no lodo a ser analisado, de acordo com a metodologia descrita em APHA et al. (2005); determinação do volume de lodo a ser adicionado aos frascos de reação, a fim de se obter no final da mistura uma concentração em torno de 2,5 g SSV L⁻¹; determinação da quantidade de substrato (mistura de ácidos orgânicos) a ser adicionada aos frascos a fim de se obter no final da mistura uma concentração em torno de 2,5 g DQO L⁻¹; determinação da quantidade de solução tampão e de nutrientes a ser adicionada aos frascos de reação; purga do oxigênio presente, utilizando-se nitrogênio gasoso, antes da adição do substrato; adição do substrato aos frascos de reação, na concentração desejada; acondicionamento dos frascos de reação em câmara com temperatura controlada e sem agitação; registro dos volumes de biogás produzido, em cada intervalo de tempo, ao longo do período do teste.

Determinação do volume de lodo anaeróbio

O lodo anaeróbio foi coletado em biodigestor de tratamento de água residuária de processamento de mandioca, localizado na fecularia Fino Amidos, no município de Toledo – PR. Após a coleta, o lodo aderido ao material suporte composto por anéis de bambu foi removido, armazenado em garrafas tipo PET e mantido em incubadora B.O.D à temperatura de 28 °C para aclimatação até o momento da utilização no teste.

Foi realizada a análise de SSV do lodo anaeróbio, obtendo-se 21,63 g L⁻¹. Essa concentração foi empregada na determinação do volume de lodo a ser utilizado no teste, conforme a Equação 1, com base no volume pré-determinado da mistura total nos frascos de reação (500 mL de volume total e 400 mL de volume útil) e na concentração pré-estabelecida de DQO dos nutrientes (2,5 g DQO L⁻¹).

$$\text{Volume do lodo} = \frac{\text{Volume da mistura} \cdot \text{Concentração DQO dos nutrientes}}{\text{Concentração SSV do lodo}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Determinação do volume de substrato

A fim de se obter uma solução de ácidos orgânicos (acético, propiônico e butírico) com concentração final de 2,5 g DQO L⁻¹, foram utilizados os volumes apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Composição da solução estoque de ácidos orgânicos

Ácidos orgânicos	Concentração (g L ⁻¹)	DQO (g L ⁻¹)	Volume utilizado (mL)
Acético	28	29,88	26,60
Propiônico	28	42,28	28,28
Butírico	28	50,96	29,14

Fonte: ALVES (2005)

O volume da solução de ácidos foi determinado a partir da relação inóculo/substrato de 2,5 g SSV L⁻¹ de concentração celular para 2,5 g DQO L⁻¹ em ácidos orgânicos (1:1). De acordo com Alves (2005), tomando-se 16,24 mL da solução estoque de ácidos para um volume útil de 400 mL de solução final, tem-se um fator de diluição de 24,63 vezes. Assim, a concentração total de ácidos orgânicos do frasco é de aproximadamente 5 g DQO L⁻¹. Para um volume útil de 400 mL e concentração requerida de 2,5 g DQO L⁻¹, foram tomados 8,12 mL da solução estoque de ácidos orgânicos.

Determinação do volume de nutrientes

Nas Tabelas 4 e 5 constam as composições das soluções estoque de macro e micronutrientes utilizadas no teste.

Tabela 4 Composição da solução estoque de macronutrientes

Nutriente	Concentração (mg L ⁻¹)	Finalidade
NH ₄ Cl	500	Macronutriente
KH ₂ PO ₄	650	Macronutriente e fonte de alcalinidade
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	150	Macronutriente e fonte de alcalinidade
MgSO ₄ .7H ₂ O	100	Macronutriente
CaCl ₂ .2H ₂ O	100	Macronutriente
NaHCO ₃	1000	Fonte de alcalinidade
MgCl ₂	100	Macronutriente
Na ₂ S.7H ₂ O	100	Agente redutor
Extrato de levedura	50	Fonte de vitaminas

Fonte: Adaptado de ROCHA et al. (2001), ALVES et al. (2005) e CHERNICHARO (2007)

Tabela 5 Composição da solução estoque de micronutrientes

Nutriente	Concentração (mg L ⁻¹)
FeCl ₃ .6H ₂ O	2000
ZnSO ₄ .7H ₂ O	106
CuSO ₄ .5H ₂ O	38
(NH ₄) ₆ Mo ₇ .4H ₂ O	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000
NiCl ₂ .6H ₂ O	50
H ₃ BO ₃	50
HCl concentrado	1 ml L ⁻¹
EDTA	1000

Fonte: Adaptado de ROCHA et al. (2001), ALVES et al. (2005) e CHERNICHARO (2007)

No momento da utilização das soluções de nutrientes, foi adicionado 1 mL da solução de micronutrientes para cada litro da solução de macronutrientes, perfazendo uma solução única. O volume da solução de nutrientes utilizado foi calculado subtraindo-se os volumes da solução de ácidos e de lodo do volume total da mistura (400 mL).

Composição dos tratamentos

Foram testados quatro tratamentos em triplicata: T0 (sem adição de calcário), T1, T2 e T3 (com adição de calcário). A composição da mistura de reação comum a todos os tratamentos é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 Composição dos conteúdos dos frascos do teste de atividade metanogênica específica em todos os tratamentos

Componentes	Unidade	Volumes
Lodo	mL	46,23
Solução de nutrientes	mL	345,65
Solução de ácidos orgânicos	mL	8,12
Volume total	mL	400

Aos tratamentos T1, T2 e T3, foram adicionados diferentes teores de calcário dolomítico em pó. As concentrações de cálcio e magnésio foram definidas a partir da concentração do íon magnésio (629,55 mg L⁻¹), observada no lodo do reator anaeróbico com leito fixo de pedras de calcário dolomítico para tratamento de água residuária de fecularia em experimento de Palma (2012), em que se utilizou a relação 1:1 de massa de pedras por volume útil de reator. A partir da referida concentração, atribuída ao tratamento T1, foram definidas as concentrações dos tratamentos T2 e T3, que corresponderam a 50 e 25% da primeira, respectivamente. A escolha da concentração de magnésio como ponto de partida ocorreu porque, se fosse escolhida a concentração de cálcio, a concentração de magnésio seria subestimada à metade do valor. Assim, optou-se por superestimar cálcio ao invés de subestimar magnésio.

Com base nas concentrações dos íons cálcio e magnésio no calcário dolomítico em pó e no volume final dos frascos de reação, foram calculadas as quantidades de calcário e as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} nos tratamentos, montados em triplicata (Tabela 7).

Tabela 7 Quantidades de calcário em pó e de íons cálcio e magnésio nos tratamentos

	Unidades	Tratamentos		
		T1	T2	T3
Calcário em pó	g	2,71	1,35	0,68
Íons cálcio	mg L^{-1}	1490,50	742,50	374,00
Íons magnésio	mg L^{-1}	630,08	313,88	158,10

Além disso, outros três frascos foram montados sem adição de calcário (tratamento T0), para comparação com os demais tratamentos, e outros três sem adição de calcário e de substrato (substituído por água destilada), a fim de servirem como testemunhas, caso houvesse produção de metano proveniente do lodo anaeróbio mesmo sem a presença de substrato.

Procedimento experimental

O aparato experimental utilizado no teste foi acondicionado em incubadora B.O.D a 35 °C e de forma estática (Figura 9).



Figura 9 Aparato experimental utilizado no teste AME: frascos de reação (1); gasômetros (2); frascos de coleta de NaOH (descarte) (3)

A cada frasco de reação da AME foi conectado um recipiente contendo solução de NaOH 5% (gasômetros), por onde o biogás gerado nos frascos de reação obrigatoriamente passava. O gás carbônico (CO_2) contido no biogás era absorvido pelo meio básico e transformado em carbonato de sódio. Porém, como o metano é insolúvel em água, o mesmo

ocupou o espaço livre do recipiente de medição, expelindo uma quantidade equivalente de NaOH, que correspondia ao volume de CH₄ produzido. Tal procedimento assume que o CO₂ e o CH₄ são os principais constituintes do biogás formado durante o teste de AME. Essa prerrogativa é válida uma vez que em pH neutro a maior parte da amônia (NH₃) e metade do sulfeto de hidrogênio (H₂S), se presentes, são ionizados e dissolvidos na fase líquida como NH⁴⁺ e HS⁻ (AQUINO et al., 2007).

A medição dos volumes de metano produzidos foi realizada a cada duas horas durante os três primeiros dias do teste e uma vez ao dia durante o restante do tempo do experimento. O teste de AME teve duração de 22 dias e foi finalizado quando se observou o cessamento na produção de metano.

Processamento dos dados

A determinação da AME foi feita a partir da avaliação da inclinação do trecho reto da curva de produção de metano (mL CH₄ d⁻¹) que, dividida pela quantidade inicial de biomassa presente nos frascos de reação, leva ao valor da AME do lodo (mL CH₄ g SSV⁻¹ d⁻¹).

A quantidade de biomassa nos frascos de reação foi obtida por meio da Equação 2.

$$M = V \cdot C \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde: *M* é a massa do lodo (g SSV), *V* é o volume do lodo (mL) e *C* é a concentração do lodo (g SSV mL⁻¹).

Assim, a quantidade de biomassa nos frascos de reação foi de aproximadamente 1 g SSV. A máxima taxa de variação observada na produção de metano foi dividida pela concentração de biomassa (g SSV) aplicada aos frascos de reação, obtendo-se a AME em mL CH₄ g SSV⁻¹ d⁻¹. Para fazer a conversão da unidade para g DQO CH₄ g SSV⁻¹ d⁻¹, foram utilizadas as Equações 3 e 4 (CHERNICHARO, 2007).

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(T)} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$K(T) = \frac{PK}{R(273+T)} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde: *V* CH₄ é o volume de metano produzido (L), *T* é a temperatura operacional dos frascos de reação (°C), *K(T)* é o fator de correção para a temperatura operacional dos frascos de reação (g DQO L⁻¹), *P* é a pressão atmosférica (atm), *k* é a DQO correspondente a 1 mol de CH₄, ou seja, 64 g DQO mol⁻¹, *R* é a constante dos gases (0,08206 atm L⁻¹ mol

$^{\circ}\text{K}^{-1}$). Considerando a pressão atmosférica igual a 1 e temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$, o valor obtido para K foi de 2,53 g DQO L^{-1} .

Foram construídos gráficos temporais de produção acumulada de metano (mL) em função do tempo de incubação (h) e gráficos das curvas de atividade metanogênica específica (g DQO CH_4 g $\text{SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$) para cada tratamento.

5.1.2.5 Teste preliminar 2: Teste de dissolução de diferentes quantidades e granulometrias de pedras de calcário dolomítico em água

A dissolução das pedras de calcário ocorre em meio líquido, liberando íons cálcio e magnésio, os quais incrementam a alcalinidade e conseqüentemente aumentam o pH do líquido. Quanto mais ácido o meio líquido, maior é a dissolução do calcário (KOENIG; LIU, 2002). Assim, a dissolução das pedras é esperada em reatores anaeróbios, devido à acidez gerada pelo próprio sistema de tratamento de águas residuárias. No entanto, é interessante testar a dissolução em meio líquido neutro a fim de comparar a influência de diferentes quantidades e granulometrias de pedras de calcário nos incrementos de alcalinidade e na elevação do pH. Foram empregadas três granulometrias e duas proporções de pedras em relação ao volume útil dos frascos de reação. Assim, foram compostos seis tratamentos, cada um com três repetições (Tabela 8).

Tabela 8 Tratamentos do teste de alcalinidade das pedras de calcário

Tratamentos	Granulometria das pedras (mm)	Proporção entre massa de pedras e volume de água
T1	9,5 a 11,2 (peneiras ABNT nº 7/16" e 3/8")	50 g pedras/200 mL água (1:4)
T2	9,5 a 11,2 (peneiras ABNT nº 7/16" e 3/8")	100 g pedras/200 mL água (1:2)
T3	4,60 a 8,25 (peneiras ABNT nº 5/16" e 4)	50 g pedras/200 mL água (1:4)
T4	4,60 a 8,25 (peneiras ABNT nº 5/16" e 4)	100 g pedras/200 mL água (1:2)
T5	2,28 a 4,90 (peneiras ABNT nº 4 e 8)	50 g pedras/200 mL água (1:4)
T6	2,28 a 4,90 (peneiras ABNT nº 4 e 8)	100 g pedras/200 mL água (1:2)

Na Figura 10 é representado o processo de padronização das pedras de calcário para obtenção das três granulometrias empregadas no teste.



Figura 10 Granulometrias das pedras de calcário utilizadas no teste de dissolução

O ensaio foi realizado utilizando-se água da torneira do laboratório de Saneamento Ambiental da UNIOESTE, ou seja, água proveniente de poço. O pH inicial da água era igual a 8,04 e a alcalinidade total inicial era igual a 57,50 mg CaCO₃ L⁻¹.

Após compostos os tratamentos, os frascos Erlenmeyer com capacidade de 250 mL foram colocados em plataforma de agitação (*shaker*) com agitação de 100 rpm a 20 °C (Figura 11).



Figura 11 Frascos de reação no equipamento de agitação

Depois de transcorridas 24 horas, um frasco de cada tratamento foi retirado do *shaker* para que fossem realizadas análises de pH e alcalinidade. O mesmo procedimento foi realizado às 96 e às 168 horas após o início do ensaio, conforme metodologia descrita por Moon et al. (2006). Assim o período total do teste foi de 7 dias. Os valores de pH e de alcalinidade inicial da água serviram para comparação com os valores de pH e alcalinidade obtidos nos tratamentos nos demais dias do teste.

5.1.2.6 Reatores e gasômetros

Os reatores foram confeccionados em tubos de PVC com dimensões de 60 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro, perfazendo volume total de 4,71 L. O volume útil dos reatores foi calculado de acordo com a fórmula descrita na Equação 5 (PORTO, 2006), fixando-se a altura do líquido dentro dos reatores em 8 cm, cujo resultado foi um volume útil de 3,38 L. A fim de que se mantivessem os reatores com o referido volume útil, após serem colocadas as pedras de calcário, foi realizado o ajuste das posições dos canos de saída dos reatores.

$$V = \frac{D_i^2}{8} \left\{ 2 \cdot \arccos \left(1 - 2 \cdot \frac{h}{D_i} \right) - \sin \left[2 \cdot \arccos \left(1 - 2 \cdot \frac{h}{D_i} \right) \right] \right\} \cdot \text{comprimento} \quad \text{Eq.(5)}$$

Onde: V é o volume útil dos reatores (L), Di é o diâmetro dos reatores (m) e h é a altura do líquido (m).

5.1.2.7 Procedimentos experimentais

Os reatores foram mantidos climatizados a $28,5 \pm 1,5$ °C e a temperatura foi verificada diariamente em termômetro digital mantido no interior da caixa térmica que continha os reatores (Figura 12). A caixa térmica era composta por um freezer sem motor ao qual foi acoplado um sistema de aquecimento ligado à rede elétrica.



Figura 12 Reatores anaeróbios no interior da caixa térmica

O fluxo de entrada de água residuária nos reatores ocorreu pelo uso de bombas peristálticas dosadoras, uma para cada reator, acopladas a temporizadores. As bombas foram reguladas a fim de se obter a menor vazão possível igual em ambas. Os temporizadores foram ajustados para atender à vazão das bombas a fim de se proceder a alimentação contínua. O sistema completo de tratamento está representado na Figura 13.

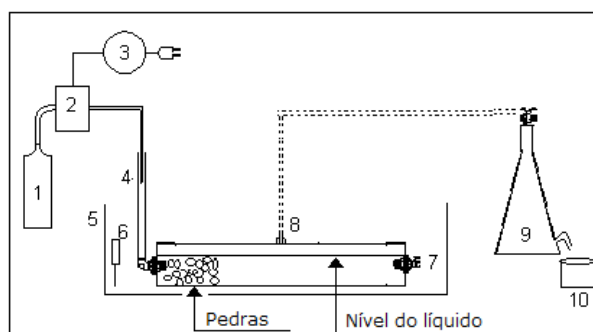


Figura 13 Desenho esquemático do sistema completo de tratamento

Legenda: 1-Reservatório de substrato; 2-Bomba peristáltica; 3-Temporizador; 4-Entrada de substrato no reator; 5-Caixa térmica; 6- Termômetro; 7- Saída do efluente do reator; 8-Saída de biogás; 9- Gasômetro; 10-Reservatório da solução do gasômetro.

Na Figura 14 está representada a forma como as pedras de calcário foram dispostas nos reatores anaeróbios, na porção inicial dos mesmos.

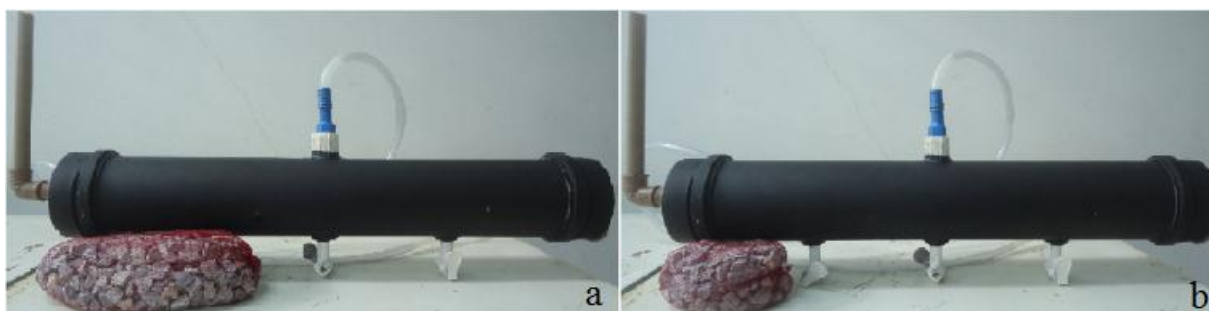


Figura 14 Demonstração da posição das pedras de calcário nos reatores a e b

Os tratamentos consistiram em seis cargas orgânicas volumétricas, estimadas com base na concentração de matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água residuária de fecularia. Na Tabela 9 estão mostradas as características de operação dos reatores.

Tabela 9 Características de operação dos reatores durante o período de estabilização (Est.) e durante os tratamentos (T1 a T6)

Características da operação	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6
DQO afluente (mg O ₂ L ⁻¹)	9,26	9,26	8,84	9,62	12,50	9,62
Volume de alimentação diário (L)	0,84	1,10	1,65	2,00	2,00	3,00
Tempo de detenção hidráulica (d)	4,02	3,07	2,05	1,69	1,69	1,13
Carga orgânica volumétrica (g DQO L d ⁻¹)	2,30	3,01	4,31	5,69	7,71	8,54

As taxas de aumento de Carga Orgânica Volumétrica e de redução de Tempo de Detenção Hidráulica estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 Taxas de aumento de Carga Orgânica Volumétrica e de redução de Tempo de Detenção Hidráulica durante a operação dos reatores A e B no período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Etapas	Taxa de aumento de Carga Orgânica Volumétrica (%)	Taxa de redução de Tempo de Detenção Hidráulica (%)
Est. para T1	20	17
T1 para T2	31	24
T2 para T3	43	33
T3 para T4	32	18
T4 para T5	30	0
T5 para T6	15	33

Entre os tratamentos T3 e T4 foi feita a tentativa de aumento da COV de 4,31 para 6,93 g DQO L⁻¹ d⁻¹ (taxa de aumento de 61%). No entanto, essa COV não foi mantida devido às quedas de pH e à alcalinidade nos dois reatores. Assim, a COV foi reduzida para 5,69 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com a qual ocorreu recuperação dos reatores.

O experimento foi considerado encerrado quando foram observadas elevações nos valores de pH e de acidez volátil bem como quedas de alcalinidade total dos efluentes dos reatores.

5.1.2.8 Análises laboratoriais dos efluentes quanto aos parâmetros de monitoramento da digestão anaeróbia: pH, alcalinidade, acidez volátil, cálcio, magnésio, relação alcalinidade parcial/alcalinidade intermediária e relação acidez volátil/alcalinidade total

Após a estabilização em cada tratamento, foram coletadas amostras em duplicata dos efluentes dos reatores para realização das análises físico-químicas: pH, Alcalinidade Parcial (AP), Alcalinidade Intermediária (AI), Alcalinidade Total (AT), Acidez Volátil (AV), Ácidos Graxos Voláteis (AGV) - Lático, Acético, Butírico e Propiônico, e concentrações de íons Cálcio e Magnésio. A alcalinidade foi obtida por titulação da amostra até pH 5,75 para alcalinidade parcial e até pH 4,30 para alcalinidade intermediária, empregando-se metodologia adaptada para efluentes de processos anaeróbios descrita por Silva et al. (1977). A soma de AP e AI resultou na alcalinidade total. A determinação da acidez volátil (AV) por método titulométrico foi calculada tendo-se como base o volume de hidróxido de sódio consumido para elevar o pH de 4,0 para 7,0, após redução do pH para 3,4 e fervura por três minutos, conforme recomendações de Silva et al. (1977). Para as demais análises, as metodologias empregadas foram as mesmas expostas na Tabela 1. A periodicidade das coletas dos efluentes para análises físico-químicas é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 Frequência das análises dos efluentes dos reatores

Parâmetros	Frequência
pH	Diariamente
AP, AI, AT, AV	A cada 3 dias
AGV, Ca ²⁺ , Mg ²⁺	A cada 8 dias

A partir dos resultados de Alcalinidade Total e Acidez Volátil Total foram obtidas as relações Acidez Volátil/Alcalinidade Total (AV/AT) e Alcalinidade Intermediária/Alcalinidade Parcial (AI/AP), que são indicativos de estabilidade do sistema anaeróbio.

A Figura 15 representa os procedimentos adotados com os reatores anaeróbios.

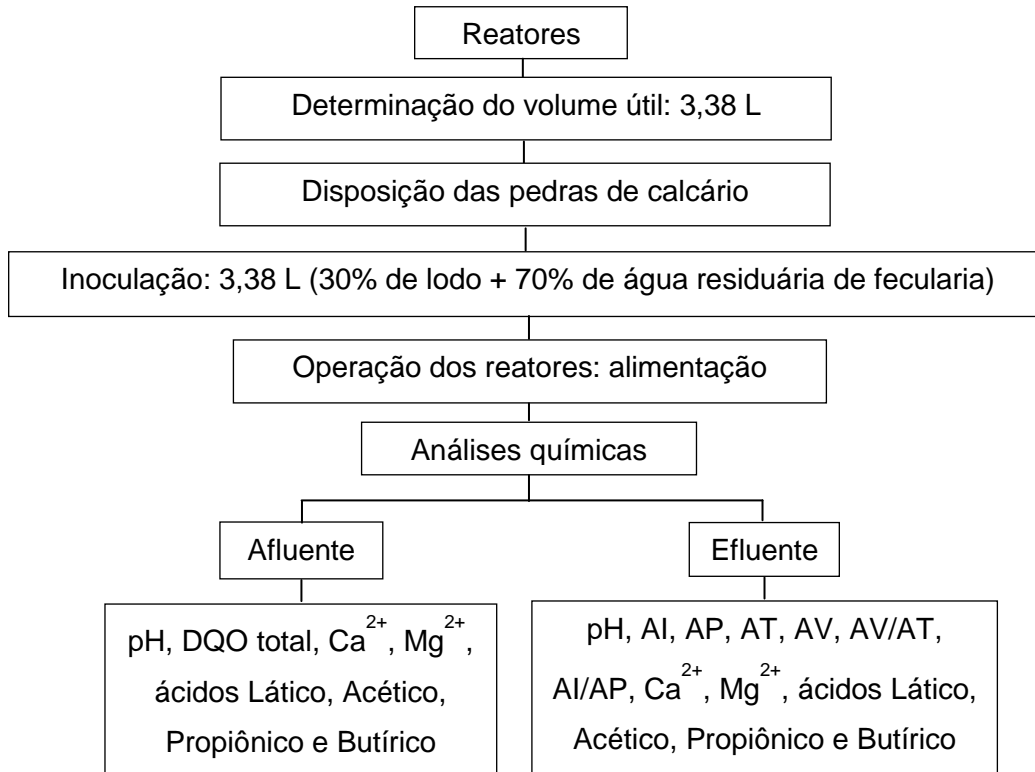


Figura 15 Esquema referente aos procedimentos adotados com os reatores anaeróbios

Ao término do experimento foi realizada a abertura dos reatores na parte superior (Figura 16). O líquido sobrenadante foi drenado e os conjuntos de pedras de calcário foram retirados e lavados com água destilada. Assim, foram obtidas as frações de lodo aderido às pedras e de lodo não aderido (Figura 17). As amostras de lodo foram submetidas à análise de concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+}



Figura 16 Reatores abertos na parte superior após o término do experimento

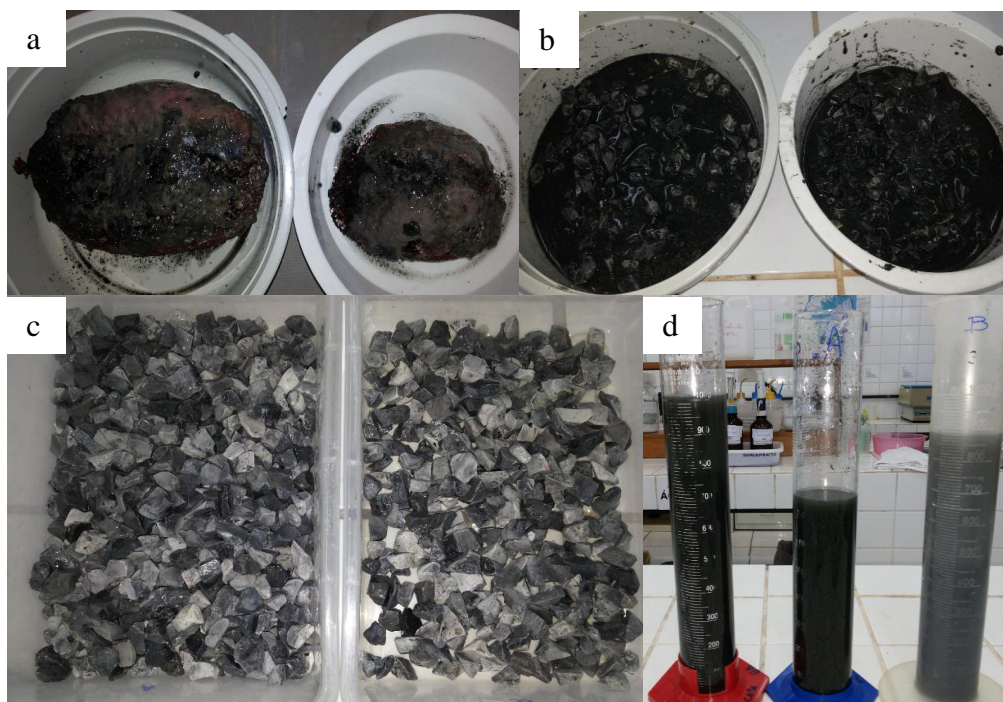


Figura 17 Redes de ráfia retiradas dos reatores A e B (a), pedras de calcário com lodo aderido (b), pedras de calcário após a lavagem (c) e lodo obtido da lavagem das pedras (d)

As pedras de calcário foram secas em estufa a 60 °C por 24 horas, resfriadas à temperatura ambiente em dessecador para evitar umidade e pesadas para a obtenção da massa seca. Após esse procedimento, uma amostra de cada conjunto de pedras foi moída em prensa hidráulica para obtenção do pó, o qual foi submetido às análises de porcentagens de CaO e MgO.

5.1.2.9 Análise estatística

Os resultados dos parâmetros físico-químicos relacionados aos efluentes dos reatores foram submetidos à análise estatística descritiva para os tratamentos, utilizando-se o Software Estatístico Minitab versão 16.0. Para a análise estatística, em termos de influência das quantidades de pedras de calcário dolomítico e dos tratamentos, foi empregado o delineamento em parcelas subdivididas 2x6, ou seja, duas quantidades de pedras e seis tratamentos (cargas orgânicas volumétricas). Os parâmetros que apresentaram homocedasticidade de variâncias pelo teste Levene a 5 ou a 10% de significância, com ou sem transformação dos dados, foram submetidos ao teste F (Análise de variância - ANOVA) a 5% de significância. As variáveis que apresentaram p-valor significativo foram submetidas ao teste de comparação de médias Tukey a 5% de significância.

5.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1.3.1 Efeitos do calcário dolomítico na atividade metanogênica específica do lodo anaeróbio de biodigestor de tratamento de água residuária de fecularia

Não houve produção de metano nos frascos de reação que não continham substrato. Portanto, a AME real do lodo anaeróbio foi considerada aquela obtida nos frascos sem adição de calcário (tratamento T0).

O monitoramento contínuo da produção de metano nos frascos de reação possibilitou a obtenção de dados que correlacionam tempo e produção cumulativa de metano. As produções acumuladas de metano dos tratamentos, em função do tempo em horas bem como a estimativa das produções para o ajuste de Gompertz modificado, são apresentadas na Figura 18.

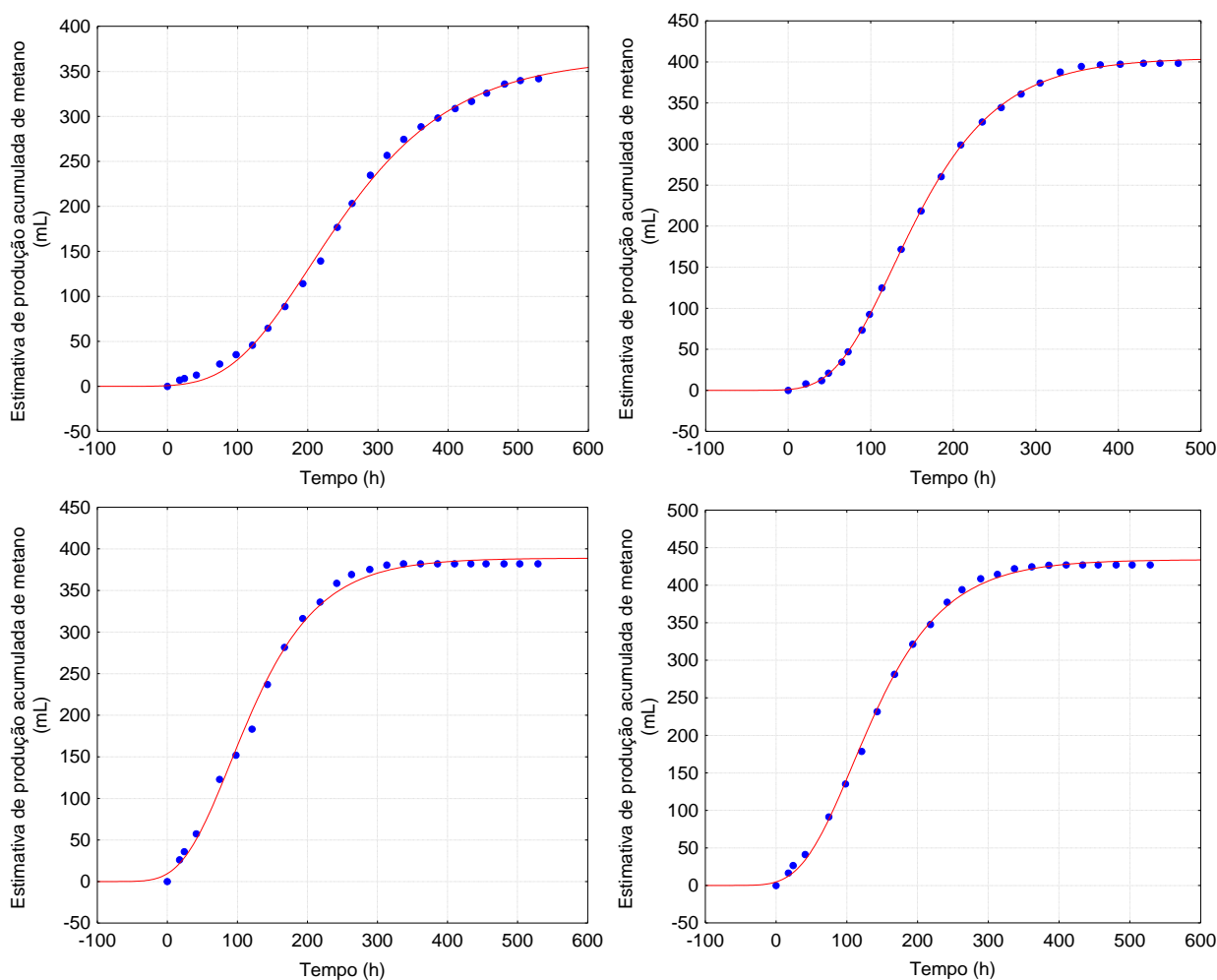


Figura 18 Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado obtidas a partir da produção de metano do lodo anaeróbio em função do tempo em horas nos tratamentos T0 – sem calcário (a); T1 - 2,71 g de calcário (b); T2 – 1,35 g de calcário (c) e T3 – 0,68 g (d)

A fórmula de Gompertz modificada é apresentada na Equação 6 (CHEN et al., 2002; GUO et al., 2010).

$$H(t) = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P} \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde: H é a produção cumulativa de metano (mL); P é o potencial de produção de metano (mL); R_m é a produção máxima de metano (mL h⁻¹); e é a constante 2,718282; λ é o tempo de fase lag (h) e t é o tempo (h).

O coeficiente de determinação R^2 da estimativa das produções para o ajuste de Gompertz modificado foi 0,99 em todos os tratamentos, indicando bom ajuste das estimativas, como mostrado nos gráficos onde os pontos estão dispostos em torno do modelo ajustado. As produções cumulativas máximas de metano nos tratamentos T0, T1, T2 e T3 foram de 341,75, 398,57, 382,00 e 427,00 mL, respectivamente. Elas foram crescentes até 430 horas de incubação (18 d) no tratamento T1, 337 horas (14 d) no tratamento T2 e 410 horas (17 d) no tratamento T3, estabilizando-se depois destes períodos. Ao contrário dos tratamentos contendo calcário, o tratamento T0 apresentou produção de metano crescente até o último dia do teste, após 528 horas. Essas diferenças nos períodos de produção ocorrem devido aos diferentes tempos de fase lag, observados na Tabela 12 juntamente com os demais parâmetros cinéticos obtidos a partir da equação modificada de Gompertz.

Tabela 12 Parâmetros cinéticos da equação modificada de Gompertz obtidos a partir da produção de metano do lodo anaeróbico nos tratamentos T0 (sem calcário), T1 (2,71 g de calcário), T2 (1,35 g de calcário) e T3 (0,68 g de calcário)

Tratamentos	P (mL)	R_m (mL h ⁻¹)	λ (h)
T0	365,17	1,19	90,93
T1	405,12	2,12	56,07
T2	388,93	2,08	21,51
T3	434,09	2,24	36,49

P: potencial de produção de metano; R_m : produção máxima de metano; λ : tempo de fase lag

As AMEs máximas nos tratamentos T1, T2 e T3 foram 0,12, 0,17 e 0,13 g DQO CH₄ g SSV⁻¹ dia⁻¹, respectivamente, e, portanto, superiores à AME do lodo sem adição de calcário: 0,095 g DQO CH₄ g SSV⁻¹ d⁻¹. Na Figura 19, as atividades metanogênicas específicas nos tratamentos T0, T1, T2 e T3 são apresentadas em função do tempo em dias.

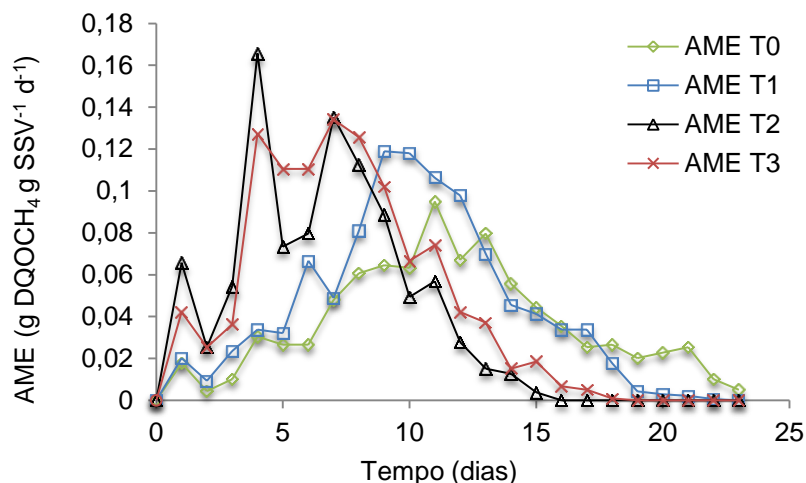


Figura 19 Atividade metanogênica específica (AME) nos tratamentos T0, T1, T2 e T3 em função do tempo em dias

A AME máxima do lodo anaeróbico no tratamento T0 (sem calcário) foi superior à observada por Alves et al. (2005), que estudaram a AME em lodo de biodigestores inoculados com dejetos suínos: 0,049, 0,035 e 0,040 g DQO CH₄ g SSV⁻¹ dia⁻¹ em biodigestor clássico, biodigestor de lodo e reator UASB, respectivamente. Com esses resultados, os autores recomendam que a partida de reatores anaeróbios para o tratamento de dejetos suínos deve ser dada com o auxílio de inóculo, mesmo que em pequenas proporções de volume, de um lodo de atividade metanogênica maior que a do lodo puro de dejetos suínos. O lodo de biodigestor de tratamento de água residuária de fecularia utilizado neste experimento mostrou-se adequado como inóculo na partida dos reatores.

Até o nono dia do teste, os tratamentos que receberam calcário dolomítico apresentaram atividades metanogênicas específicas superiores às do tratamento que não recebeu calcário devido aos tempos de fase *lag* inferiores aos do tratamento T0. Nesses tratamentos, as produções de metano zeraram no vigésimo dia do teste, enquanto a produção no tratamento sem calcário continuou até o 22º dia. Tal fato indica um possível estímulo na produção de metano nos primeiros dias do teste naqueles tratamentos que continham calcário.

A presença de íons cálcio e magnésio na digestão anaeróbica, dependendo das concentrações, pode ser limitante ao processo, por inibir a atividade microbiana e, conseqüentemente, prejudicar a produção de metano. Concentrações de Ca²⁺ até 200 mg L⁻¹, entre 2500 a 4500 mg L⁻¹, e acima de 8000 mg L⁻¹ são estimulantes, moderadamente inibidoras e fortemente inibidoras da atividade bacteriana, respectivamente. Concentrações de Mg²⁺ até 150 mg L⁻¹ são estimulantes da atividade bacteriana, entre 1000 a 1500 mg L⁻¹ são moderadamente inibidoras e acima de 3000 mg L⁻¹ são fortemente inibidoras

(CHERNICHARO, 2007). No caso deste teste, as concentrações de cálcio e magnésio testadas estavam dentro das faixas consideradas moderadamente inibidoras da atividade bacteriana. No entanto, nas condições experimentais do teste, as concentrações de cálcio e magnésio testadas estimularam a AME do lodo nos primeiros dias do teste, em comparação à atividade do lodo sem adição de calcário.

Assim, como a relação de referência no teste foi de 1:1 (calcário:volume útil), o teste demonstrou não haver risco de inibição da atividade metanogênica nas condições de 1:2 e 1:4, indicando que essas relações podem ser aplicadas nos reatores anaeróbios.

5.1.3.2 Efeitos da dissolução das pedras de calcário dolomítico na alcalinidade e no pH em água

Na Figura 20 são apresentadas as médias de pH e de alcalinidade total, observadas na água de torneira no primeiro dia do teste (0h), antes de compor os tratamentos, e nos tratamentos T1 a T6 às 24, 96 e 168 horas após início do teste.

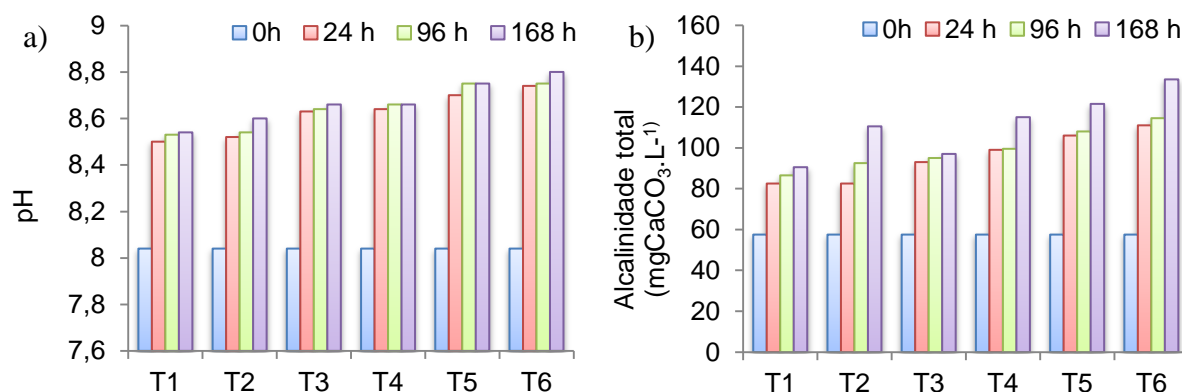


Figura 20 Médias de pH (a) e de alcalinidade total (b) na água de abastecimento (0 h) e nos tratamentos T1 a T6 às 24, 96 e 168 horas de teste

Legenda: T1 - granulometria 9,5 a 11,2 mm e relação pedras:volume útil 25%; T2 – granulometria 9,5 a 11,2 mm e relação pedras:volume útil 50%; T3 - granulometria 4,60 a 8,25 mm e relação pedras:volume útil 25%; T4 - granulometria 4,60 a 8,25 mm e relação pedras:volume útil 50%; T5 - granulometria 2,28 a 4,90 mm e relação pedras:volume útil 25%; T6 - granulometria 2,28 a 4,90 mm e relação pedras:volume útil 50%

A comparação da média de pH e da média de alcalinidade total da água no tempo zero com as médias observadas no tempo 24 horas mostra que ocorreram aumentos de 5,41 a 8,01% no pH (tratamentos T1 e T6, respectivamente) e de 30,30% (tratamentos T1 e T2) a 48,20% (tratamento T6) na alcalinidade total. Essas observações indicam que, nas primeiras 24 horas de teste, os maiores aumentos de pH e alcalinidade ocorreram no tratamento T6, composto por pedras de menor granulometria e maior proporção de massa de pedras:volume útil dos frascos de reação.

Quando comparados os tempos 24, 96 e 168 horas dentro de cada tratamento, os valores de pH não tiveram grandes variações. Todavia, os valores de alcalinidade total tiveram maiores variações entre 96 e 168 horas, principalmente nos tratamentos T2, T4 e T6 (aqueles nos quais a relação massa de pedras:volume útil dos frascos de reação foi de 50%) bem como no tratamento T5 (menor granulometria). No tratamento T5, a alcalinidade foi de 133,50 mg CaCO₃ L⁻¹ após sete dias, valor superior ao observado por Moon et al. (2006) em teste de alcalinidade com pedras de calcário dolomítico de 2 a 5 mm de diâmetro em água depois de dez dias (100 mg CaCO₃ L⁻¹).

Os resultados do teste de alcalinidade indicam que quanto maior a relação quantidade de pedras:volume útil e quanto menor a granulometria das pedras, maior é a elevação do pH e da alcalinidade total em água. No entanto, quando se trata da utilização de pedras de calcário em reatores anaeróbios, alguns cuidados devem ser tomados. Granulometrias muito baixas podem causar efeito de colmatação (entupimento dos interstícios), pois obstruem a passagem do líquido por entre as pedras (CHERNICHARO, 2007). Altas quantidades de pedras de calcário em relação ao volume útil dos reatores anaeróbios podem resultar em excesso de íons cálcio e magnésio, a ponto de tornarem-se inibidores da atividade metanogênica.

Assim, mesmo os incrementos de pH e alcalinidade tendo sido menores quando testada a granulometria de 9,5 a 11,2 mm, optou-se por usá-la nos reatores anaeróbios para tratamento da água residuária de fecularia, nas proporções de 25 e 50% de pedra:volume útil de reator, a fim de que se evitassem problemas de colmatação e excesso de cálcio e magnésio. Além disso, essa granulometria satisfaz a relação 1:10 de diâmetro do meio suporte:diâmetro do reator, recomendada por Rodriguez (2010), para evitar efeitos de parede e caminhos preferenciais.

5.1.3.3 Caracterização da água residuária de fecularia utilizada no experimento

Na Tabela 13 são apresentadas as médias obtidas na caracterização dos quatro lotes de água residuária utilizados no experimento bem como alguns resultados presentes na literatura.

O pH da água residuária de fecularia varia de valores próximos a 4,0 a valores acima de 6,0, enquanto o pH médio da água residuária utilizada neste experimento foi de 5,38. As concentrações de cálcio e magnésio também variam na literatura, pois a composição química da água residuária de fecularia depende de fatores como a cultivar utilizada, o manejo e as condições edafoclimáticas do cultivo, além do tipo de processamento industrial da mandioca (FIORETTO, 2001).

Tabela 13 Médias da caracterização da água residuária de fecularia utilizada neste estudo e resultados obtidos na literatura

Referências	pH	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Ácido Lático (mg L ⁻¹)	Ácido acético (mg L ⁻¹)	Ácido propiónico (mg L ⁻¹)	Ácido butírico (mg L ⁻¹)
Presente estudo*	5,38	428,63	67,16	561,64	1522,60	96,43	-
PALMA, 2012*	5,60	6,94	141,58	948,46	533,92	54,67	2366,34
KUCZMAN et al. 2011*	4,37	-	-	-	-	-	-
WATTHIER, 2011*	4,72	-	-	-	-	-	-
ARAUJO, 2015*	5,37	84,63	63,14	-	-	-	-
PINTO; CABELLO, 2011	6,63	-	-	-	-	-	-
COLIN et al. 2006	5,50	-	-	1540,00	380,00	-	-
DUARTE et al. 2012	4,08	240,00	360,00	-	-	-	-
MELO, 2010	-	661,00	408,00	-	-	-	-
MARQUES, 2009	4,73	278,29	617,18	-	-	-	-

*Água residuária coletada na mesma fecularia

5.1.3.4 Efeitos da utilização das pedras de calcário sobre os parâmetros de monitoramento dos reatores anaeróbios: pH, alcalinidade, acidez volátil, cálcio, magnésio, relação alcalinidade parcial/alcalinidade intermediária e relação acidez volátil/alcalinidade total

Dos 229 dias de operação dos reatores, 34 dias corresponderam ao período de estabilização. A estabilização demorou 16 dias a menos do que a registrada por Torres (2009) em tratamento de água residuária de fecularia onde o meio suporte era bambu, sem correção do pH do afluente. Em tratamento anaeróbio de água residuária de farinha, Correia e Bianchi (2008) enfatizam a importância da correção de pH afluente, principalmente durante a partida do reator, a fim de se evitar choque ácido na etapa metanogênica, pois a partida dos reatores anaeróbios é sensível a aumentos de acidez e quedas de pH.

Desta forma, as pedras de calcário dolomítico tiveram importante papel na correção de pH durante a partida dos reatores A e B (relação massa de pedras:volume útil do reator de 1:2 e 1:4, respectivamente) no presente estudo. Assim, optou-se por apresentar nos gráficos dos tratamentos, os resultados obtidos também durante o período de partida dos reatores A e B (estabilização), a fim de comparação com os tratamentos.

Com relação à análise estatística de acordo com o Teste F (Análise de variância - ANOVA), ao se empregar o delineamento em parcelas subdivididas 2x6, observou-se quanto à variável Pedra que apenas a concentração de magnésio apresentou diferenças significativas entre os reatores A e B. A diferença foi demonstrada pelo teste Tukey apresentado na Tabela 14. A concentração de magnésio no reator A foi estatisticamente superior à concentração deste elemento no reator B, devido à maior quantidade de pedras presente no primeiro em relação ao segundo (50% a mais). Assim, as diferentes

quantidades de pedras de calcário em relação ao volume útil dos reatores não influenciaram os demais parâmetros analisados.

Em contrapartida, quanto à variável Carga, ocorreram diferenças significativas em relação à AT, AP, AV, AV/AT, concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Tais diferenças são demonstradas pelo teste Tukey e apresentadas na Tabela 15. Quanto aos parâmetros Al e ácidos orgânicos, nenhuma variável foi significativa. Não foi possível realizar o teste F para os parâmetros pH e Al/AP, pois esses não apresentaram homocedasticidade de variâncias, mesmo após transformação dos dados.

Tabela 14 Comparação de médias quanto à quantidade de pedra para o parâmetro magnésio

Reator	Média (mg L^{-1})
A	73,12 a
B	61,45 b

Letras iguais na coluna correspondem à médias estatisticamente iguais pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância

Tabela 15 Comparação de médias quanto à carga para os parâmetros magnésio, cálcio, alcalinidade parcial, alcalinidade total, acidez volátil e relação acidez volátil/alcalinidade total nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 $\text{g DQO L}^{-1} \text{d}^{-1}$)

Treatamento	Mg^{2+} (mg L^{-1})	Ca^{2+} (mg L^{-1})	AP ($\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$)	AT ($\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$)	AV ($\text{mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$)	AV/AT
T1	99,83 a	492,78 a	1018,80 a	1308,63 a	304,27 ab	0,24 a
T2	75,28 b	460,89 a	1204,50 b	1542,60 b	117,05 c	0,08 b
T3	75,56 b	275,01 ab	1116,40 ab	1393,67 a	150,85 bc	0,11 c
T4	55,63 bc	207,04 b	509,10 c	783,34 c	420,35 bd	0,58 de
T5	50,65 c	298,54 ab	626,30 d	881,04 c	312,45 bd	0,36 d
T6	42,32 c	230,08 b	293,00 c	644,55 d	712,51 d	1,22 e

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância

As maiores concentrações de cálcio e magnésio foram registradas no período de estabilização e decaíram com o passar do tempo de operação dos reatores (Figura 21). Isso se deve à maior dissolução das pedras nesse período em relação aos demais tratamentos, devido à maior acidez volátil no sistema, pois, segundo Koenig; Liu (2002), quanto mais ácido o meio, maior é a dissolução do calcário.

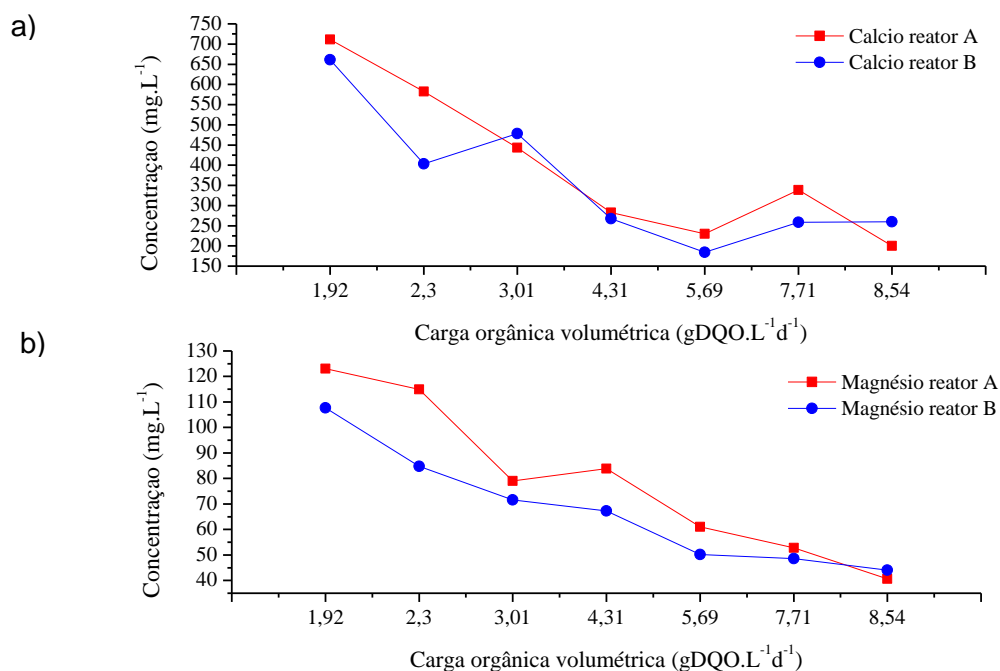


Figura 21 Médias das concentrações de cálcio (a) e magnésio (b) nos reatores A e B no período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Em reator contendo relação massa de pedras:volume útil de reator de 1:1, Palma (2012) observou concentrações de Ca²⁺ de até 607,60 mg L⁻¹ e concentrações de Mg²⁺ de até 145,70 mg L⁻¹. Neste experimento, as concentrações de cálcio nos primeiros dias de operação (período de estabilização) foram superiores às registradas por Palma (2012), mesmo com menores relações massa de pedras:volume útil de reator (1:2 e 1:4). Já as concentrações de magnésio foram 15,52 e 26,11% inferiores, nos reatores A e B, respectivamente, em relação ao reator de Palma (2012). Contudo, as concentrações registradas no período de estabilização e no tratamento T1 (2,30 g DQO L⁻¹ d⁻¹) neste experimento (75 a 150 mg L⁻¹) encontravam-se na faixa considerada estimulante da atividade bacteriana (até 150 mg L⁻¹) (CHERNICHARO, 2007).

Os tratamentos com as maiores concentrações de Mg²⁺ nos efluentes (T1, T2 e T3, com COV de 2,30, 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹, respectivamente) apresentaram também as maiores médias de pH, com valores acima de 8,0, em ambos os reatores (Figura 22).

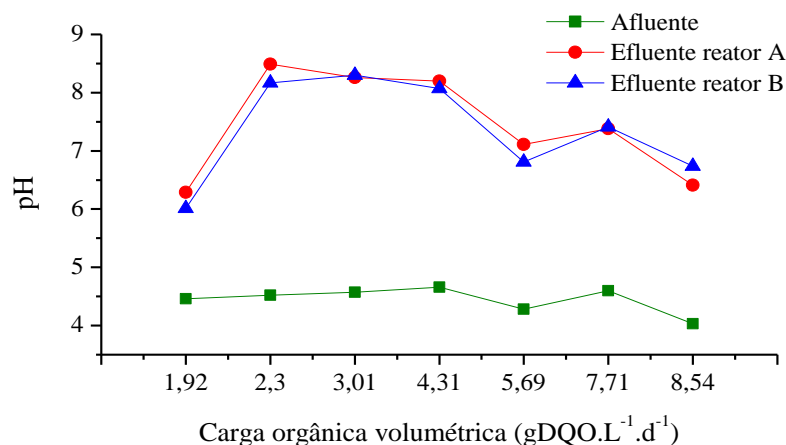


Figura 22 Médias de pH afluente e efluente nos reatores A e B durante o período de estabilização (1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

O pH da água residuária foi aferido diariamente após o descongelamento para alimentação dos reatores, mantendo-se entre 4,03 e 4,66 no decorrer do experimento. As médias de pH efluente no reator A variaram entre 6,34 e 8,49, e entre 6,05 e 8,30 no reator B. Esses valores foram superiores aos relatados por Palma (2012) com médias entre 6,52 a 6,87 e por Oliveira (2007), com média de pH de 6,58 em efluente de calha anaeróbia de tratamento de água residuária de fecularia contendo pedras de calcário dolomítico.

Em tratamento de água residuária de fecularia em reator horizontal de fase única sem correção do pH afluente e sem meio suporte, Pinto; Cabello (2011) registraram valores de pH efluente inferiores aos deste experimento. Utilizando correção do afluente com NaOH 50% (massa, volume), Ribas; Barana (2003) obtiveram valores de pH entre 4,06 e 7,56 (com diferentes TDH e cargas orgânicas) e 4,49 a 5,23 (fixa-se o TDH e variam-se as cargas orgânicas) também inferiores aos deste estudo.

Coincidindo com os maiores valores de Ca²⁺ e Mg²⁺, nos tratamentos T1, T2 e T3 (2,30; 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹) ocorreram também os maiores valores de alcalinidade parcial, ou seja, devido aos bicarbonatos (Figura 23a) e à alcalinidade total (665,70 a 1530,59 mg CaCO₃ L⁻¹ no reator A e 633,40 a 1554,73 mg CaCO₃ L⁻¹ no reator B) (Figura 23b) bem como as menores concentrações de acidez volátil (Figura 23b), demonstrando assim a ação alcalinizante dos íons cálcio e magnésio, o que é importante à estabilidade do sistema anaeróbio.

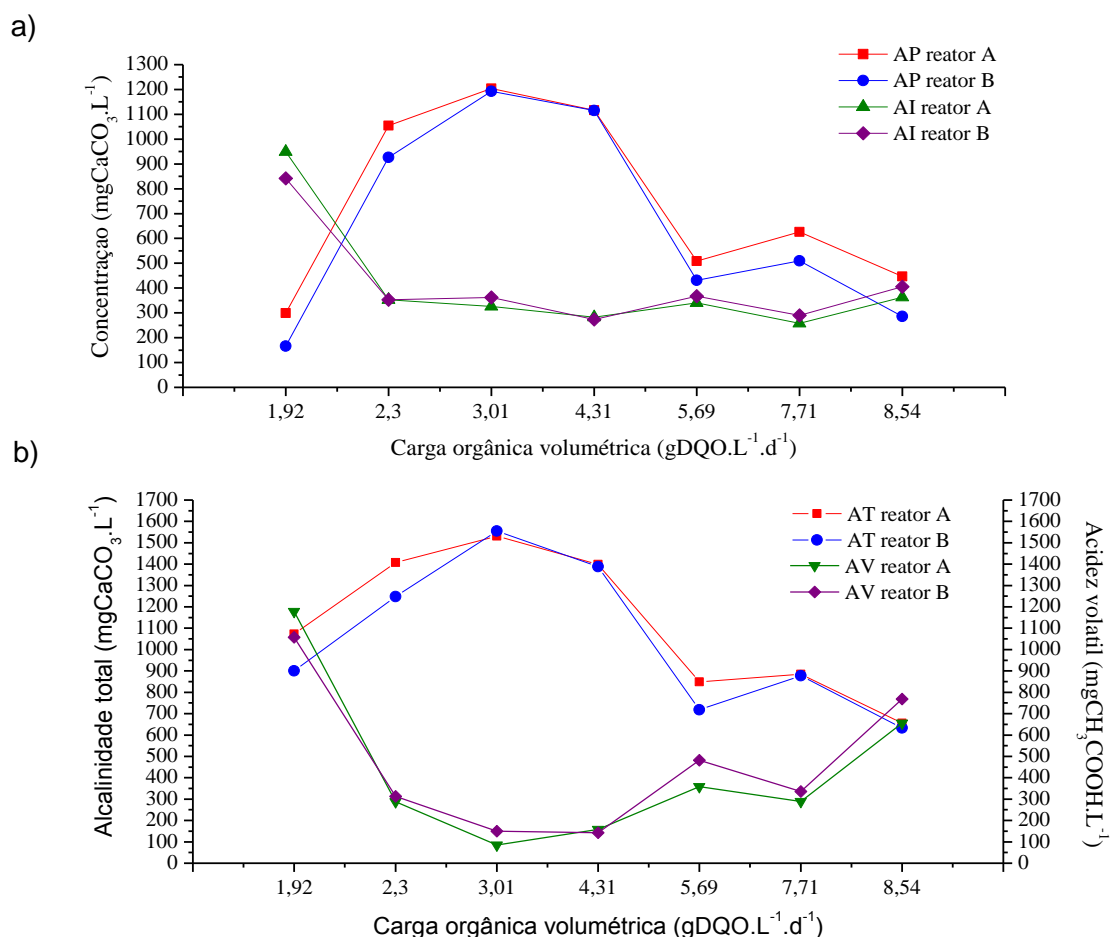


Figura 23 Médias de alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) (a) e de alcalinidade total (AT) e acidez volátil (AV) (b) nos reatores A e B no período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Em reator contendo maior relação massa de pedras:volume útil de reator (1:1) do que as utilizadas nesse experimento, Palma (2012) relatou médias de alcalinidade parcial de 397,50 a 1008,20 mg CaCO₃ L⁻¹ e médias de alcalinidade total de 735,60 a 1434,10 mg CaCO₃ L⁻¹, inferiores às observadas nesse experimento. A razão para isso pode ser a menor concentração de cálcio observada no efluente do reator de Palma (2012) em relação às obtidas neste experimento em ambos os reatores. Os valores de acidez volátil observados neste experimento assemelham-se aos registrados por Palma (2012) (80,91 a 384,54 mg CH₃COOH L⁻¹), exceto com relação ao tratamento T6 (8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹), no qual a AV foi de 655,97 e de 769,06 mg CH₃COOH L⁻¹ nos reatores A e B, respectivamente. Tais concentrações contribuíram para a instabilidade dos reatores.

Em tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia sem utilização de pedras de calcário ou qualquer outro produto para estabilização do pH afluente, é possível registrar valores de alcalinidade semelhantes ou superiores aos observados neste experimento. Colin et al. (2006) relataram AT de 1000 a 1500 mg CaCO₃ L⁻¹, mas ressaltam que esses valores

foram possíveis após 60 dias de operação do reator. Torres (2009) observou AT de 845,88 a 3098,68 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, contudo, a máxima carga de operação do reator foi 3,05 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Assim, neste experimento, a maior vantagem da utilização de pedras de calcário pode ser atribuída à rápida estabilização dos reatores na fase de partida e a cada aumento de carga orgânica volumétrica.

A estabilidade do sistema anaeróbio é monitorada também pelas relações de alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) e acidez volátil/alcalinidade total (AV/AT). Durante o período de estabilização, essas relações foram muito superiores aos valores recomendados para o tratamento anaeróbio: 0,5 para AV/AT e 0,3 para AI/AP, respectivamente, pois as concentrações de acidez volátil e alcalinidade intermediária (devido aos ácidos orgânicos) estavam elevadas. No entanto, as médias de AI/AP e AV/AT decaíram durante a operação dos reatores, conferindo estabilidade ao sistema de tratamento. Com exceção do tratamento T4 (5,69 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) para o reator B e do tratamento T6 (8,54 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) para os dois reatores, a relação AV/AT manteve-se abaixo de 0,5, e a relação AI/AP teve valores em torno de 0,3 em T2 e T3 (3,01 e 4,31 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) nos dois reatores (Figura 24).

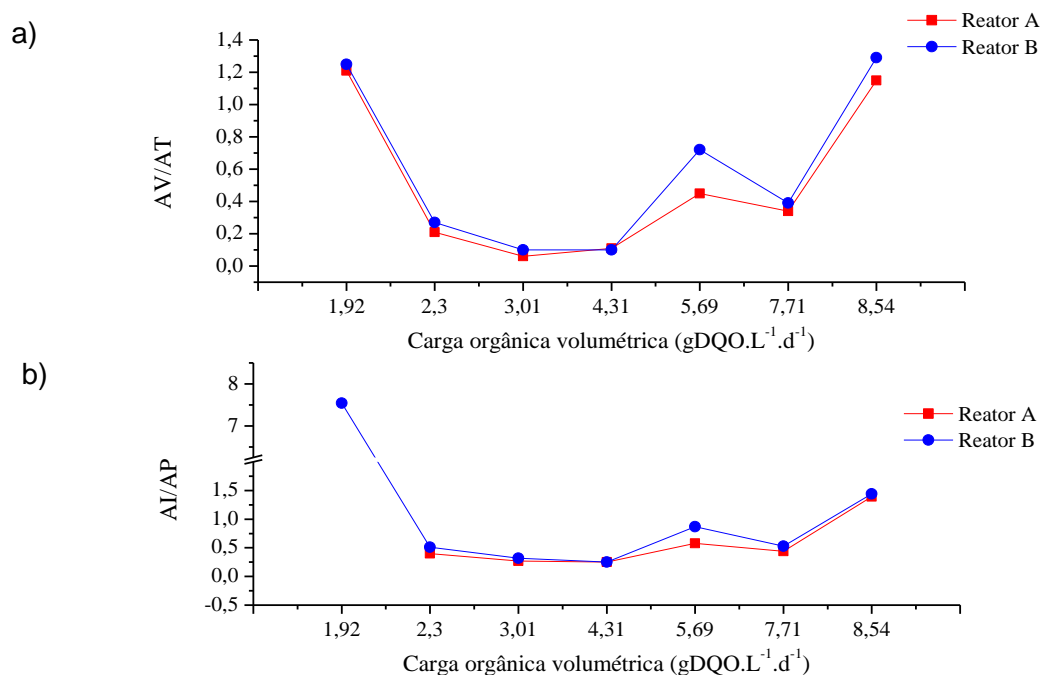


Figura 24 Médias das relações alcalinidade total/acidez volátil (AV/AT) e alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) nos reatores A e B durante o período de estabilização (1,92 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,5 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$)

Os tratamentos T4 e T6 (5,69 e 8,54 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) apresentaram, juntamente com o T5 (7,71 g DQO $\text{L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), as maiores médias de ácido acético nos efluentes dos reatores A e

B (Figura 25). Isso é indicativo de que, nesses tratamentos, ocorreu a diminuição na conversão de ácido acético em metano quando comparado aos demais tratamentos, pois o ácido acético é o substrato de maior importância na produção do metano, corresponde a cerca de 72% do metano gerado e, juntamente com o ácido propiônico, a cerca de 85% da formação de metano. Os outros 15% são devido à conversão de outros ácidos como o fórmico e o butírico (AQUINO; CERNICHARO, 2005).

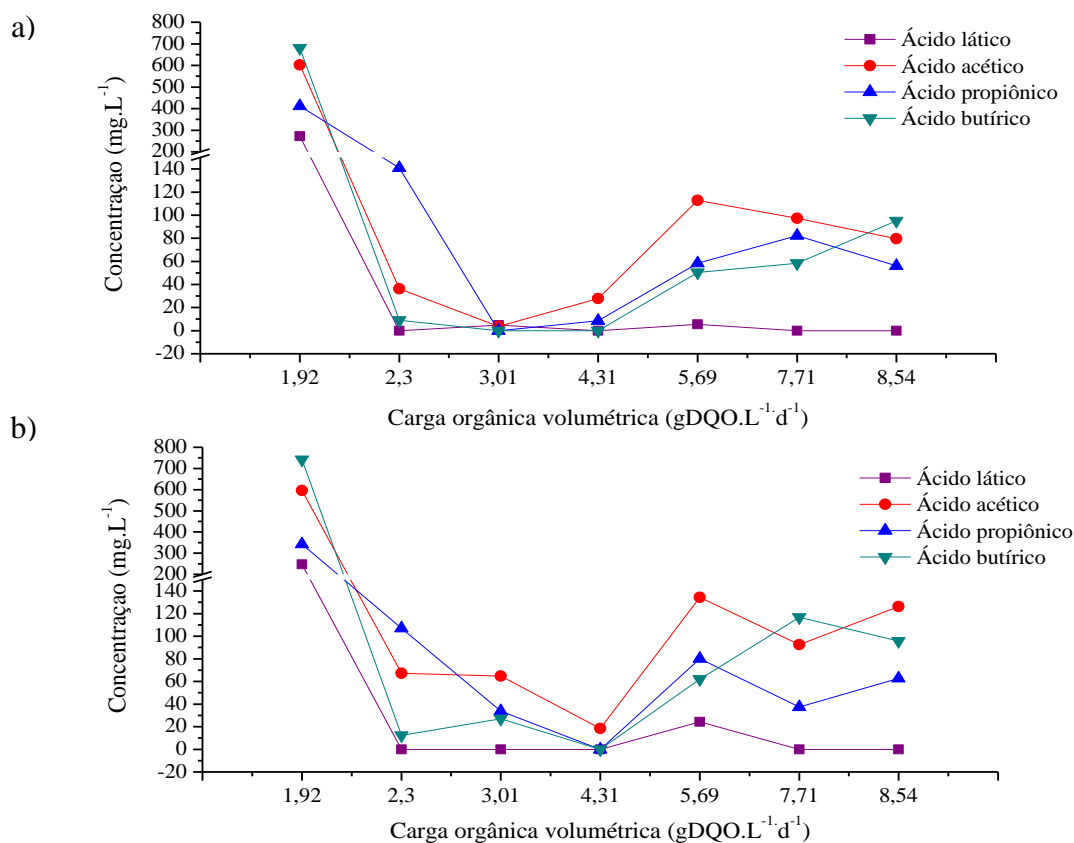


Figura 25 Médias das concentrações de ácidos orgânicos voláteis no reator A (a) e no reator B (b) no período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

O acúmulo de ácidos orgânicos como o acetato, propionato e butirato no efluente de reatores anaeróbios é indicativo de que uma ou mais etapas do sistema está sendo prejudicada. Esse fato reflete uma condição de instabilidade, embora não reflita uma deficiência inerente da digestão anaeróbia. É possível que a acumulação de acetato ocorra devido à saturação das bactérias metanogênicas acetoclásticas e que a presença de propionato no efluente do reator seja resultado da inibição de sua conversão devido às altas concentrações de acetato presentes (AQUINO; CERNICHARO, 2005).

No presente estudo, das 37 amostragens para análise de ácidos orgânicos voláteis no decorrer do experimento, o ácido lático foi detectado em apenas 5 amostras no efluente

do reator A e em apenas 4 no efluente do reator B. O ácido butírico estava presente em 14 amostras de efluente do reator A e em 18 do reator B, sem exceder a concentração de $116,51 \text{ mg L}^{-1}$. Os ácidos acético e propiônico foram mais frequentes em ambos os reatores no decorrer dos 229 dias de operação, porém, não excederam a concentração de $134,47 \text{ mg L}^{-1}$ para o ácido acético e de $140,92 \text{ mg L}^{-1}$ para o ácido propiônico. Assim, as concentrações dos ácidos orgânicos nos efluentes dos reatores mantiveram-se baixas.

A instabilidade dos reatores no tratamento T4 ($5,69 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), marcada por queda de pH e da alcalinidade total, bem como elevação da acidez volátil e das relações AV/AT e AI/AP, além de maiores concentrações de ácido acético nos efluentes, foi resultado da tentativa de aplicar, na transição de T3 ($4,31 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) para T4, carga orgânica volumétrica a uma taxa superior àquelas que vinham sendo aplicadas nos tratamentos anteriores. O objetivo era observar se os reatores continham níveis de alcalinidade suficientes para suportar o aumento de carga sem que ocorressem aumentos nos níveis de acidez, significativos a ponto de causarem quedas de pH e problemas ao tratamento. No segundo dia de alimentação com COV de $6,93 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (TDH de 1,28 dias), observou-se queda de pH nos reatores, mais acentuada no reator B (relação massa de pedras:volume útil de reator de 1:4). Assim, optou-se por reduzir a carga de alimentação para $5,69 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, correspondente ao tratamento T4, com a qual foi possível a elevação do pH nos dois reatores, embora mais rapidamente no reator A (relação massa de pedras:volume útil de reator de 1:2). Os dados de todos os parâmetros foram coletados somente depois de verificada a estabilidade dos reatores sob aplicação da referida carga. A recuperação do reator A foi mais rápida do que do reator B, o que pode ser atribuído às maiores concentrações de magnésio no primeiro em relação ao segundo (Tabela 14), devido à maior quantidade de pedras em relação ao volume útil do reator.

No tratamento T5 ($7,71 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) ocorreu recuperação dos reatores, constatada ao comparar os dados de AP, AT, AV e AV/AT de T4 e T5 mostrados na Tabela 15. Contudo, a comparação desses dados entre T5 e T6 ($8,54 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) demonstrou que no último tratamento ocorreu instabilidade do sistema, culminando no fim da fase de operação. Assim, a COV máxima atingida foi de $8,54 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, com TDH de 1,13 dias. Esse valor é inferior ao atingido por Palma (2012), ao operar reator metanogênico no tratamento de água residuária de fecularia com relação massa de pedras de calcário:volume útil de reator de 1:1 (COV máxima de $16,43 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e TDH de 0,8 dias). Com esta COV, Palma (2012) relata média de AT e concentrações de Ca^{2+} e de Mg^{2+} superiores às observadas na maior COV atingida neste experimento, bem como menor acidez volátil. Contudo, segundo a autora, embora a relação 1:1 tenha permitido a elevação da COV até $16,43 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ em 134 dias (95 dias a menos do que neste experimento), a produção

específica de biogás foi muito baixa se comparada às obtidas por autores que trabalharam com COV inferiores e utilizaram outros meio suportes no tratamento de água residuária de fecularia (TORRES, 2009; KUCZMAN et al., 2011). Neste experimento com relações massa de pedras:volume útil dos reatores de 1:2 e 1:4 esse problema não ocorreu.

5.1.3.5 Análises do lodo anaeróbio e das pedras de calcário ao final da fase de operação dos reatores

Ao considerar as concentrações de cálcio e magnésio no lodo dos reatores ao final do experimento (Tabela 16) observa-se que, embora as concentrações de magnésio não tenham atingido o nível moderadamente inibidor (1000 a 1500 mg L⁻¹), a concentração de cálcio do lodo aderido às pedras do reator B estava na faixa moderadamente inibidora (2500 a 4500 mg L⁻¹) e a do lodo aderido às pedras do reator A ultrapassou essa faixa. Contudo, essas concentrações parecem não ter causado problemas à atividade metanogênica, pois a produção de biogás foi crescente durante os 229 dias de operação dos reatores.

Tabela 16 Concentrações de cálcio e magnésio nos lodos dos reatores A e B

Parâmetro	Unidade	Reator A		Reator B	
		Lodo aderido às pedras	Lodo não aderido	Lodo aderido às pedras	Lodo não aderido
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	6077,39	231,31	3438,67	224,88
Mg ²⁺	mg L ⁻¹	418,63	107,11	391,00	118,80

O desgaste das pedras de calcário foi responsável pela perda de 44 g de pedras no reator A e de 25 g no reator B, sendo responsável pela liberação dos óxidos de cálcio e de magnésio no meio líquido (Tabela 17), contribuindo com o provimento de alcalinidade.

Tabela 17 Perda de massa e de óxidos de cálcio e magnésio das pedras de calcário dos reatores A e B

	Reator A			Reator B		
	Inicial	Final	Perda (%)	Inicial	Final	Perda (%)
Massa (Kg)	1,690	1,646	2,60	0,845	0,820	2,96
CaO (%)	31,81	30,98	2,61	31,81	30,99	2,58
MgO (%)	22,68	21,81	3,84	22,68	21,92	3,35

Em ambos os reatores, ocorreu maior liberação de MgO do que de CaO, sendo que a maior porcentagem de MgO liberado ocorreu no reator A (Tabela 17), em relação ao reator B. Parte do cálcio e do magnésio liberados por meio da dissolução das pedras ficou retido no lodo do reator (Tabela 16), provavelmente em precipitados com o elemento fósforo (STRANG; WAREHAM, 2006).

5.1.4 CONCLUSÕES

O teste de atividade metanogênica específica do lodo anaeróbio mostrou que o calcário dolomítico nas proporções empregadas estimulou a produção de metano em relação à testemunha, indicando que as concentrações de cálcio e magnésio liberadas quando as relações massa de pedras:volume útil de reator são 1:2 e 1:4 não causam problemas à produção de metano, podendo ser aplicadas em reatores anaeróbios.

O teste de dissolução das pedras de calcário em água demonstrou que quanto maior a relação massa de pedras:volume útil de reator e menor a granulometria das pedras, maiores são os incrementos de alcalinidade em água.

Com exceção da concentração de magnésio, os reatores não diferiram entre si quanto aos parâmetros de monitoramento do sistema anaeróbio (alcalinidade, acidez e pH), indicando que a menor relação massa de pedras:volume útil de reator empregada nesse experimento (1:4) é a mais apropriada, pois possibilita o aumento do volume útil do reator e maior facilidade operacional.

Os tratamentos que apresentaram os resultados mais satisfatórios corresponderam às cargas orgânicas volumétricas de 2,30, 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹, em ambos os reatores, com os maiores valores de pH, alcalinidade bicarbonato, alcalinidade total, cálcio e magnésio, bem como menores valores de acidez volátil e ácido láctico nos efluentes dos reatores.

As maiores vantagens da utilização de pedras de calcário neste experimento foram a rápida estabilização dos reatores na fase de partida bem como a cada aumento de carga orgânica volumétrica, e os baixos tempos de detenção hidráulica atingidos.

5.1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R.G.C.M.; FILHO, P.B.; PHILIPPI, L.S.; HENN A.; MONTEIRO, L.W.S. Digestores anaeróbios para tratamento de dejetos suínos – avaliação de partida para diferentes configurações de reatores. In: 23º Cong. Bras. Eng. Sanitária e Ambiental, **Anais...** Campo Grande, 2005.

APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington: Ed. **American Public Health Association**. 2005. 1325p.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.10, n.2, p.152-161, 2005.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; FORESTI, E.; SANTOS, M.L.F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (ame) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.12, n.2, p.192-201, 2007.

ARAÚJO I.R.C. **Tratamento água residuária de fecularia e produção de biogás em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo contínuo**. 2015. 53f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2015.

BUDIYONO, B.; KUSWORO, T.D. Biogas production from cassava starch effluent using microalgae as biostabilisator. **International Journal of Science and Engineering**. v.2, n.1, p. 4-8, 2011.

CASSONI, V.; CEREDA, M.P. Avaliação do processo de fermentação acética da manipueira. **Revista Energia na Agricultura**. Botucatu, v.26, n.4, p.101-113, 2011.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Mandioca/CEPEA: Produção de fécula é a maior em 12 anos**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2015.

CHEN, C.C.; LIN, C.Y.; LIN, M.C. Acid-base enrichment enhances anaerobic hydrogen production process. **Applied Microbiology and Biotechnology** v.58, p.224–228, 2002.

CHERNICHARO C.A.L. **Biological Wastewater Treatment Series: Anaerobic Reactors**. V. 4. Belo Horizonte: Department of Sanitary and Environmental Engineering Federal University of Minas Gerais, Brazil. Ed. ESA and IWA publishing, 2007. 184p.

COLIN, X.; FARINET, J.L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v.98, p.1602-1607, 2006.

CORREIA, G.T.; BIANCHI, V.L. Del. Tratamento biológico de água residuária da produção de farinha de mandioca utilizando reator anaeróbico compartimentado vertical (RACOV). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.29, n.2, p.159-166, 2008.

DUARTE, A. de S.; SILVA, Ê.F.F.; ROLIM, M.M.; FERREIRA, R.F.A.E.L; MALHEIROS, S.M.M.; ALBUQUERQUE, F.S. Uso de diferentes doses de manipueira na cultura da alface em substituição à adubação mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.16, n.3, p.262–267, 2012.

FEIDEN, A. **Avaliação da eficiência de lagoas de tratamento de resíduos líquidos**. In: Cereda, M.P. (Coord.) Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill. v.4, cap.13, p.186- 201, 2001.

FERRAZ, F.M.; BRUNI A.T.; DEL BIANCHI V.L. Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) in treatment of Cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.40, p.48-53, 2009.

FIORETTO, R.A., **Uso direto da manipueira em fertirrigação**. In: CEREDA, M. P (coord.) Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. v. 4. São Paulo: Fundação CARGILL, p.67-79 2001.

GUO, Y-P.; FAN, S-Q.; FAN, Y-T.; PAN, C-M.; HOU, H-W. The preparation and application of crude cellulase for cellulose-hydrogen production by anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.35, p.459–468, 2010.

KOENIG, A.; LIU, L. H. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors. **Journal of Biotechnology**, v.99, p.161-171, 2002.

KUCZMAN, O.; GOMES, S.D.; TAVARES, M.H.F.; TORRES, D.G.B.; ALCÂNTARA, M.S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.31, n.1, p.143-149, 2011.

LIU, L.H.; KOENIG, A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments. **Process Biochemistry**, v.37, p.885–893, 2002.

MARQUES, M.C. **Atributos do solo, qualidade do lixiviado e crescimento de plantas de milho sob aplicação de água residuária da mandioca**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife – PE, 2009.

MELO, V.S. **Eficiência da manipueira como quelatizante de zinco e seu efeito na nutrição mineral do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris L.*)**, 2010. 54f. (Dissertação) - Universidade Federal de Sergipe, Aracajú – SE. 2010.

MOON, H.S.; NAM, K.; KIM, J.Y., A.M.ASCE. Initial Alkalinity Requirement and Effect of Alkalinity Sources in Sulfur-Based Autotrophic Denitrification Barrier System. **Journal of Environmental Engineering**. v.132, p.971-975, 2006.

MOON, H.S.; SHIN, D.H.; NAM, K.; KIM, J.Y. A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier. **Chemosphere** v.73, p.723–728, 2008.

OLIVEIRA, K.R.F. de. **Processos ecotecnológicos no tratamento de efluentes líquidos de fecularia**. 2007. 111f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2007.

OLIVEIRA JUNIOR, V.P.; ALMEIDA, F.F.P de; CEREDA, M.P. Dolomitic limestone use for stabilization of vinasse in the acidogenic phase of anaerobic digestion. Proceeding of the 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation; 2012. **Anais...** Porto, Portugal, 2012.

PÁDUA, H.B. de. **Águas com dureza e alcalinidade elevada. Observações iniciais na Região de Bonito/MS** - Registro de dados - 2001/2 - alguns conceitos e comportamentos ambientais (parte 01); 64p. 2002. Disponível na Internet.

PALMA, D. **Tratamento de água residuária de fecularia em reator anaeróbio com leito fixo de pedras de calcário dolomítico**. 2012. 76f. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

PENTEADO, E.D. **Influência da origem e do pré-tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios**. 2012. 165f. (Dissertação) Mestrado em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

PINTO, P.H.M.; CABELLO, C. Tratamento de manipueira de fecularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação. **Revista Energia na Agricultura**. Botucatu, v. 26, n.3, 2011, p.127-140.

PORTO, R. M. **Hidráulica básica**. São Paulo: Rettec, 4ª ed., v. 25, 2006, 529 p.

RIBAS, M.M.F.; BARANA, A.C. Start-up Adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.60, n.2, p.223-229, 2003.

RIBAS, M.M.; CEREDA, M.P. Stabilization of cassava wastewater during acidogenic phase in anaerobic reactor with sodium hydroxide and two sizes of dolomitic limestone. **Journal of Food Crops**, Trivandrum, v.29, p.1-6, 2003.

RIBAS, M. M. F.; CEREDA, M. P.; VILLAS BÔAS, R. L. Use of Cassava Wastewater Treated Anaerobically with Alkaline Agents as Fertilizer for Maize (*Zea mays* L.) **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.53 n.1: p.55-62, 2010.

ROCHA, M.A.G.; FLORENCIO, L.; KATO, M.T.; SILVA, A.M.R.B. Avaliação e comparação entre a atividade metanogênica específica de lodos de esgotos doméstico e industriais. In **Anais... 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, João Pessoa, 2001.

RODRIGUEZ, R.P. **Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas**. 2010. 198f. (Tese) Doutorado em Ciências. Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. de. **Calcário e Dolomita**. Rochas e Minerais Industriais – CETEM. Rio de Janeiro, 2005. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. p.327-350, 2005.

SANTOS, J.I.; ROGÉRIO, F.; MIGLIAVACCA, R.A.; GOUVEIA, B.; SILVA, T.B.; BARBOSA, M.C. Efeito da adubação potássica na cultura do crambe. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v.28, n.3, p.346-350. 2012.

SIERRA-ALVAREZ, R.; BERISTAIN-CARDOSO, R.; SALAZAR, M.; GÓMEZ, J.; RAZO-FLORES, E.; FIELD, J.A. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. **Water research**, n.41, p.1253–1262, 2007.

SILVA, M.O.S.A. **Análises físico-químicas para o controle das estações de tratamento de esgoto**. São Paulo. CETESB, 1977, 226p.

STRANG, T.J.; WAREHAM, D. G. Phosphorus removal in a waste-stabilization pond containing limestone rock filters. **Journal of Environmental Engineering and Science**. v. 5, n. 6, p. 447-457, 2006.

TORRES, D.G.B. **Meios-suporte no tratamento anaeróbio da manipueira**. 2009. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2009.

WATTHIER, E. **Digestão Anaeróbia de Água Residuária de Fecularia em Reatores de Leito Fixo Utilizando Meio Suporte de Bambu e Anéis de Poliuretano**. 2011. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011.

ZHOU, W.; SUN, Y.; WU, B.; ZHANG, Y.; HUANG, M.; MIYANAGA, T.; ZHANG, Z. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone. **Journal of Environmental Sciences**, v.23, n.11, p.1761–1769, 2011.

5.2 Artigo 2 - Eficiência do tratamento de água residuária de fecularia em reatores anaeróbios de fase única contendo calcário dolomítico

RESUMO

A água residuária de fecularia, efluente líquido resultante do processamento da mandioca para extração de fécula, possui elevada carga orgânica e concentração de sólidos, bem como baixo pH e a característica de rápida fermentação e acidificação. Esses fatores conferem ao resíduo elevado potencial poluidor em corpos hídricos. A água residuária de fecularia pode ser tratada via biodigestão anaeróbia, processo que além de remover matéria orgânica, viabiliza a produção de biogás e de biofertilizante. Assim, o objetivo deste trabalho foi monitorar a eficiência do tratamento anaeróbio da água residuária de fecularia, em termos de remoção de DQO e sólidos e produção de biogás, utilizando-se reatores contendo diferentes quantidades de pedras de calcário dolomítico como agente alcalinizante. Foram utilizados dois reatores com volumes úteis de 3,38 L. A relação entre a massa de pedras de calcário e o volume útil foi de 1:2 no reator A e de 1:4 no reator B. As pedras de calcário, padronizadas de modo a terem granulometria entre 9,5 e 11,2 mm de diâmetro, foram dispostas na porção inicial dos reatores, por onde ocorria a entrada da água residuária. Após o período de estabilização dos sistemas de tratamento, foram aplicadas, consecutivamente, seis cargas orgânicas volumétricas (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹), com os respectivos tempos de retenção hidráulica (4,02; 3,07; 2,05; 1,69; 1,69 e 1,13 dias). Os resultados estatísticos dos parâmetros estudados (demanda química de oxigênio, série de sólidos, biogás, metano, macro e micronutrientes) apontaram que ocorreram diferenças significativas entre os dois reatores (quanto às proporções de pedras de calcário testadas) somente em relação aos ST, em que a maior remoção ocorreu no reator B. No entanto, ocorreram diferenças significativas entre as cargas orgânicas aplicadas em cada reator em relação à remoção de DQO total, remoção de DQO filtrada, ST, STF, STV, produção de biogás, produção de metano e produção específica de metano. Tais diferenças indicaram que os melhores resultados quanto aos principais parâmetros de monitoramento do sistema anaeróbio ocorreram nos tratamentos 2,30, 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹: remoções de DQO acima de 90%; porcentagens de metano no biogás entre 73 e 76%; maiores médias de produção específica de biogás (0,31 a 0,49 L_{biogás} g_{DQOconsumida}) e de produção específica metano (0,22 a 0,29 L_{metano} g_{DQOconsumida}). Os efluentes dos reatores apresentaram altas concentrações de N e K⁺, e menores concentrações de P, Ni²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺. Por conseguinte, conclui-se que os dois reatores tiveram resultados muito semelhantes, e diferiram somente quanto à remoção de sólidos totais. As remoções de matéria orgânica e de sólidos bem como as produções de biogás e metano foram satisfatórias. A composição de macro e micronutrientes dos efluentes dos reatores confere a eles potencial biofertilizante.

Palavras-chave: biofertilizante, biogás, matéria orgânica, metano

5.2.1 INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual a matéria orgânica é oxidada a metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de haver o envolvimento de processos metabólicos complexos em etapas sequenciais que ocorrem pela interação de, no mínimo, três grupos fisiológicos de microrganismos (DEUBLEIN; STEINHAUSEN, 2008). Essa tecnologia é aplicável ao tratamento das águas residuárias facilmente degradáveis e é altamente eficiente devido à baixa produção de sólidos, ao baixo consumo de energia, aos baixos custos de implantação e operação, à tolerância a elevadas cargas orgânicas, à possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e à necessidade de menor área para implantação do sistema em relação aos sistemas aeróbios (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; CABELLO et al., 2009).

Dentre os resíduos líquidos, cujo tratamento via digestão anaeróbia é eficiente, está a água residuária de fecularia. Ela é proveniente dos processos de lavagem e prensagem das raízes de mandioca para extração de fécula, o qual gera 2,5 a 5 m³ de água residuária por tonelada de mandioca processada (FEIDEN, 2001).

A água residuária de fecularia causa impactos em corpos hídricos receptores devido as suas características químicas: presença de linamarina, glicosídeo cianogênico, tóxico precursor do ácido cianídrico (CASSONI; CEREDA, 2011), elevada quantidade de matéria orgânica (15000 mg L⁻¹) e pH com valores em torno de 4,0 (KUCZMAN et al., 2011). A maior parte da matéria orgânica é devido à presença de açúcares solúveis, representada por mais de 43 gramas de glicose por litro de água residuária (CASSONI; CEREDA, 2011). A água residuária de fecularia é também composta por nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, zinco, manganês, ferro e sódio (DAMASCENO et al., 2003), com predominância do íon potássio dentre os constituintes minerais.

A eficiência da digestão anaeróbia na remoção de matéria orgânica da água residuária de fecularia atinge valores de 71% (RIBAS; BARANA, 2003), 88% (KUCZMAN, 2012), 88,89% (BARANA; CEREDA, 2000), 92% (FERRAZ et al., 2009) e 96% (CORREIA; BIANCHI, 2008). Enquanto a eficiência nas remoções de sólidos atinge valores de 90% (KUNZLER et al., 2013) para sólidos totais e de 98% para sólidos voláteis (PALMA, 2012).

Além do tratamento do resíduo, a digestão anaeróbia proporciona a obtenção do biogás. O metano presente no biogás pode ser utilizado como fonte de energia pela própria indústria de processamento da mandioca, levando à economia de outros recursos combustíveis requeridos no processo industrial. Por conseguinte, há a redução de custos com obtenção de energia externa (CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009). Em tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia sob diferentes condições de operação, foram

encontrados conteúdos de metano no biogás com valores de 55 a 61% (LUO et al., 2009), 35% (RIBAS; CEREDA, 2004), 92% (RIBAS et al., 2009) e 56,8 a 80,9% (BARANA; CEREDA, 2000).

Em adição ao biogás, outra vantagem energética do tratamento anaeróbio é referente à utilização dos efluentes dos digestores como biofertilizante, que atua sobre o metabolismo vegetal, pois possui elevada atividade microbiana. O biofertilizante é capaz de proporcionar maior proteção e resistência à planta contra agentes externos, além de atuar na ciclagem de nutrientes no solo (MEDEIROS et al., 2015). A utilização do biofertilizante gerado a partir de esgotos tratados tem papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos como um substituto para o uso de águas destinadas para fins agrícolas e de irrigação (SILVA et al., 2012). No Brasil, alguns estudos recomendam a utilização do biofertilizante proveniente do tratamento anaeróbio de vinhaça (SILVA; ABUD, 2014), de água residuária da suinocultura (SILVA et al., 2012) e de água residuária de fecularia (PESSUTI et al., 2015; INOUE, et al., 2010) como alternativa para a irrigação agrícola sustentável.

Assim, os objetivos deste trabalho foram: avaliar a eficiência do tratamento anaeróbio de água residuária de fecularia em termos de remoção de matéria orgânica e de sólidos e em termos de produção de biogás e metano em reatores contendo diferentes relações de massa de pedras de calcário dolomítico por volume útil de reator; avaliar o potencial biofertilizante dos efluentes dos reatores e; avaliar as características hidrodinâmicas dos reatores na condição anterior ao experimento, ou seja, sem biomassa, e na condição posterior ao experimento, com biomassa.

5.2.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.2.1 Substrato

A água residuária foi coletada em indústria de processamento de mandioca para extração de fécula (Toledo, PR, Brasil). O local de coleta foi a canaleta de recirculação onde a água proveniente da moagem da mandioca era destinada à lavagem das raízes, sem tratamento prévio.

Após transporte até o local do experimento (Universidade Estadual do Oeste do Paraná - *Campus* de Cascavel), a água residuária era homogeneizada para coleta de amostras para caracterização e armazenada em freezer, onde era mantida congelada até o momento da utilização, quando era descongelada à temperatura ambiente conforme necessidade de alimentação dos reatores. Foram realizadas quatro coletas, após as quais as amostras da água residuária foram submetidas às análises químicas para caracterização (Tabela 1).

Tabela 1 Caracterização físico-química dos lotes de água residuária de fecularia

Parâmetro	Unidade	1º lote	2º lote	3º lote	4º lote	Referência
DQO _{total}	mg O ₂ L ⁻¹	9225,50	8787,14	9623,90	13037,51	APHA et al. (2005)-5220D
DQO _{filtrada}	mg O ₂ L ⁻¹	8809,01	6361,39	8935,52	10140,86	APHA et al. (2005)-5220D
ST	mg L ⁻¹	6168,89	7690,00	8375,00	8240,00	APHA et al. (2005)-2540B
STF	mg L ⁻¹	1511,11	1190,00	1101,67	2487,00	APHA et al. (2005)-2540E
STV	mg L ⁻¹	4657,78	6500,00	7273,33	5753,00	APHA et al. (2005)-2540E
SST	mg L ⁻¹	1615,56	1020,00	1153,33	2049,00	APHA et al. (2005)-2540D
SSF	mg L ⁻¹	314,45	110,00	178,33	203,00	APHA et al. (2005)-2540E
SSV	mg L ⁻¹	1301,11	910,00	975,00	1846,00	APHA et al. (2005)-2540E
PT	mg L ⁻¹	3,74	3,98	3,87	7,90	APHA et al. (2005)-4500P
NTK	mg L ⁻¹	170,80	179,20	162,40	151,20	APHA et al. (2005)-4800C
K ⁺	mg L ⁻¹	524,83	493,15	418,00	531,20	APHA et al. (2005)- 3111A
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	431,62	364,83	501,56	416,54	APHA et al. (2005)-3111C
Mg ²⁺	mg L ⁻¹	74,28	83,37	73,03	37,97	APHA et al. (2005)-3111C
Na ⁺	mg L ⁻¹	0,62	0,46	0,48	0,54	APHA et al. (2005)-3111C
Fe ²⁺	mg L ⁻¹	6,18	9,09	1,46	8,82	APHA et al. (2005)-3111C
Cu ²⁺	mg L ⁻¹	-	-	-	-	APHA et al. (2005)-3111C
Zn ²⁺	mg L ⁻¹	0,79	1,01	0,53	0,70	APHA et al. (2005)-3111C
Ni ²⁺	mg L ⁻¹	-	0,17	0,29	0,05	APHA et al. (2005)-3111C
Mn ²⁺	mg L ⁻¹	0,85	0,81	0,35	0,39	APHA et al. (2005)-3111C

Nota: As análises de DQO filtrada foram realizadas com amostras centrifugadas a 5000 rpm por 5 minutos

5.2.2.2 Inóculo

O lodo anaeróbio proveniente do biodigestor de escala-piloto foi utilizado para o preparo do inóculo, utilizado no tratamento de água residuária de fecularia, localizado na mesma indústria onde foram realizadas as coletas de água residuária. Após coleta, o lodo foi aclimatado em incubadora tipo B.O.D a 28 °C por cinco dias. O inóculo foi preparado com 70% de água residuária de fecularia e 30% de lodo em relação ao volume útil dos reatores (3,38 L). A caracterização do lodo anaeróbio é apresentada na Tabela 2. A Figura 1 representa os procedimentos referentes ao lodo anaeróbio.

Tabela 2 Caracterização físico-química do lodo anaeróbio

Parâmetro	Unidade	Referência	Média
ST	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-2540B	42127,33
STF	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-2540E	21298,00
STV	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-2540E	20829,33
SST	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-2540D	42681,33
SSF	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-2540E	21048,67
SSV	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-2540E	21632,67
PT	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-4500P	289,05
NTK	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-4800C	1630,30
K ⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111A	418,88
Na ⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	0,83
Fe ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	258,33
Cu ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	4,98
Zn ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	9,12
Ni ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	1,69
Mn ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	23,41
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	-
Mg ²⁺	mg L ⁻¹	APHA et al. (2005)-3111C	46,47

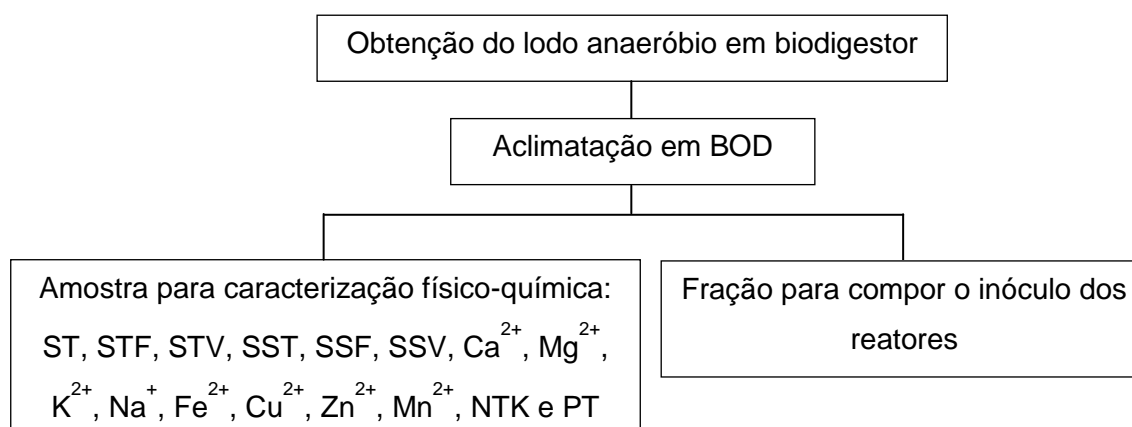


Figura 1 Esquema referente aos procedimentos adotados com o lodo anaeróbio

5.2.2.3 Agente alcalinizante

As pedras de calcário dolomítico foram padronizadas quanto à granulometria utilizando-se peneiras ABNT. No experimento, foram utilizadas pedras que passaram em peneira 7/16" e ficaram retidas em peneira 3/8", com diâmetros entre 9,5 a 11,2 mm. Esta granulometria foi determinada com base na relação entre diâmetro do meio suporte e diâmetro dos reatores de aproximadamente 1:10, conforme Rodriguez (2010), a fim de evitar efeitos de parede e caminhos preferenciais.

Uma amostra das pedras foi moída em prensa hidráulica, obtendo-se o calcário em pó, o qual, após passar em peneira ABNT 60, foi submetido à análise química quantitativa total de óxido de cálcio e óxido de magnésio por espectrometria de fluorescência de raios-X, em espectrofotômetro Panalytical, modelo Axios Max, realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR. O calcário apresentou 31,81% (m/m) de óxido de cálcio e 22,68% de óxido de magnésio (m/m).

A determinação da quantidade de pedras a ser utilizada em cada reator foi baseada na quantidade utilizada por Palma (2012) em reator anaeróbio utilizado no tratamento de água residuária de fecularia em que foi utilizada a relação 1:1, em termos de massa de pedras de calcário por volume útil de reator. Neste experimento, foram testadas as seguintes relações: 1:2 (1,690 Kg de pedras para 3,38 L de líquido) no reator A e 1:4 (0,845 Kg de pedras para 3,38 L de líquido) no reator B.

Cada conjunto de pedras foi acondicionado em um saco de rede de ráfia a fim de que permanecessem dispostas na porção inicial dos reatores, por onde ocorria a entrada da água residuária, durante todo o período de operação. A Figura 2 representa os procedimentos adotados com as pedras de calcário desde sua obtenção até sua utilização.

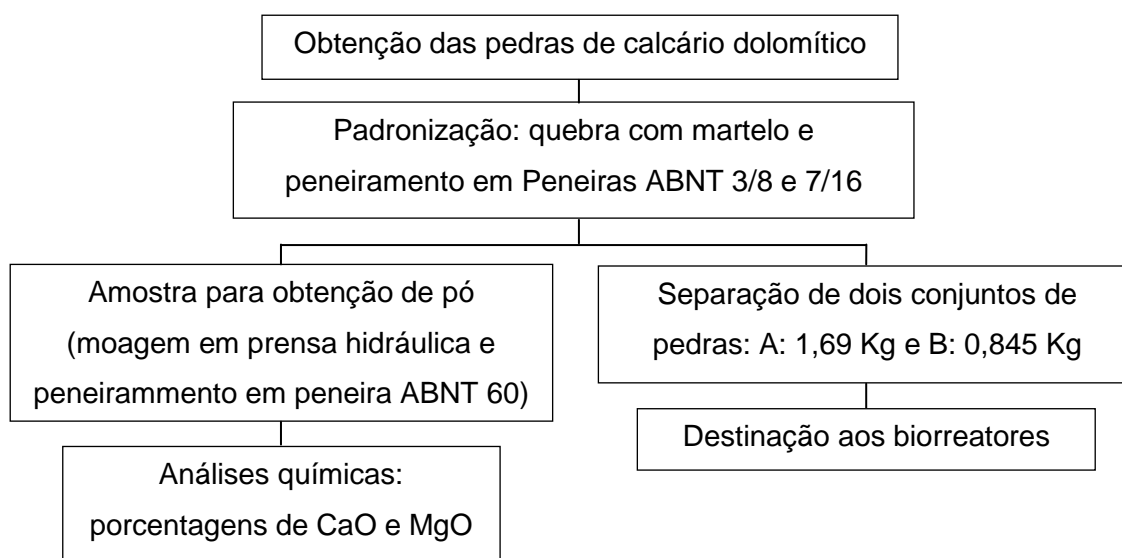


Figura 2 Esquema referente aos procedimentos adotados com o calcário dolomítico

5.2.2.4 Reatores e gasômetros

Os reatores foram confeccionados em tubos de PVC com dimensões de 60 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro, perfazendo volume total de 4,71 L. O volume útil dos reatores foi calculado a partir da fórmula descrita na Equação 1 (PORTO, 2006), para fixar a altura do líquido dentro dos reatores em 8 cm, cujo resultado é o volume útil de 3,38 L. A fim de que se mantenham os reatores com o referido volume útil, após serem colocadas as pedras de calcário, foi realizado o ajuste das posições dos canos de saída dos reatores.

$$V = \frac{D_i^2}{8} \left\{ 2 \cdot \arccos \left(1 - 2 \cdot \frac{h}{D_i} \right) - \sin \left[2 \cdot \arccos \left(1 - 2 \cdot \frac{h}{D_i} \right) \right] \right\} \cdot \text{comprimento} \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde: V é o volume útil dos reatores (L), D_i é o diâmetro dos reatores (m) e h é a altura do líquido (m).

A cada reator foi conectado um gasômetro (Figura 3) que segue a lei de Boyle-Mariotte, ou seja, o produto da pressão pelo volume de um gás é uma constante se a temperatura se mantiver inalterada.



Figura 3 Gasômetros tipo Mariotte contendo solução ácido-salina

Os gasômetros, de volume útil igual a 2,38 L cada, foram preenchidos com solução salina acidulada (3% de H_2SO_4 e 25% de NaCl) para quantificar a produção de biogás durante o período de coleta de dados em cada tratamento. Esta solução era substituída por solução de NaOH 5% para quantificar a produção de metano durante os cinco últimos dias de cada tratamento, antes da transição de carga orgânica volumétrica.

5.2.2.5 Procedimentos experimentais

Os reatores foram mantidos climatizados a $28,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuja temperatura foi verificada diariamente em termômetro digital, mantido no interior da caixa térmica que continha os reatores. A caixa térmica era composta por um freezer sem motor ao qual foi acoplado a um sistema de aquecimento ligado à rede elétrica.

O fluxo de entrada de água residuária nos reatores ocorreu pelo uso de bombas peristálticas dosadoras, uma para cada reator, acopladas a temporizadores. As bombas foram reguladas a fim de se obter a menor vazão possível igual em ambas. Os temporizadores foram ajustados para atender à vazão das bombas a fim de se proceder a alimentação contínua. A Figura 4 representa o sistema completo de tratamento.

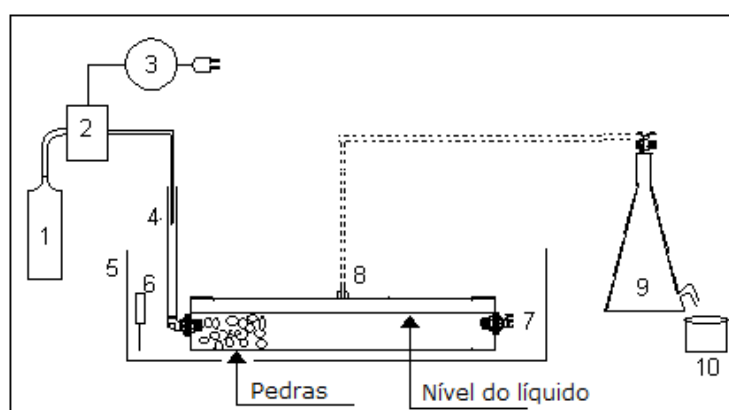


Figura 4 Desenho esquemático do sistema completo de tratamento

Legenda: 1- Reservatório de substrato; 2- Bomba peristáltica; 3-Temporizador; 4- Entrada de substrato no reator; 5- Caixa térmica; 6- Termômetro; 7- Saída do efluente do reator; 8- Saída de biogás; 9- Gasômetro; 10- Reservatório da solução do gasômetro.

Os tratamentos consistiram em seis cargas orgânicas volumétricas, estimadas com base na concentração de matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água residuária de fecularia. As características da operação dos reatores estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 Características de operação dos reatores durante o período de estabilização (Est.) e durante os tratamentos (T1 a T6)

Características da operação	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6
DQO afluente ($\text{mg O}_2\text{ L}^{-1}$)	9,26	9,26	8,84	9,62	12,50	9,65
Volume de alimentação diário (L)	0,84	1,10	1,65	2,00	2,00	3,00
Tempo de detenção hidráulica (d)	4,02	3,07	2,05	1,69	1,69	1,13
Carga orgânica volumétrica ($\text{g DQO L}^{-1}\text{ d}^{-1}$)	2,30	3,01	4,31	5,69	7,71	8,56

Os aumentos de carga orgânica volumétrica ocorreram conforme a estabilização dos reatores, representada pela produção constante de biogás. As taxas de aumento de COV e de redução de TDH estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 Taxas de aumento de Carga Orgânica Volumétrica e de redução de Tempo de Detenção Hidráulica durante a operação dos reatores A e B no período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Etapas	Taxa de aumento de Carga Orgânica Volumétrica (%)	Taxa de redução de Tempo de Detenção Hidráulica (%)
Est. para T1	20	17
T1 para T2	31	24
T2 para T3	43	33
T3 para T4	32	18
T4 para T5	30	0
T5 para T6	16	33

Entre os tratamentos T3 e T4, foi feita a tentativa de aumento da COV de 4,31 para 6,93 g g DQO L⁻¹ d⁻¹ (taxa de aumento de 61%). No entanto, essa COV não foi mantida devido às quedas de pH e à alcalinidade nos dois reatores. Assim, a COV foi reduzida para 5,69 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com a qual ocorreu recuperação dos reatores.

Por fim, o experimento foi considerado encerrado quando foram observadas quedas significativas nas remoções de DQO e nas produções de metano.

5.2.2.6 Análises físico-químicas dos efluentes dos reatores e quantificação de biogás

Após a estabilização em cada tratamento, conferida pela estabilização da produção de biogás, foram coletadas amostras em duplicata dos efluentes dos reatores para realização das análises físico-químicas: Demanda Química de Oxigênio total (DQOt) e Demanda Química de Oxigênio filtrada (DQOf), série de Sólidos Totais (Sólidos Totais-ST, Sólidos Totais Fixos-STF e Sólidos Totais Voláteis-STV), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Fósforo Total (PT), potássio (K⁺), níquel (Ni²⁺), ferro (Fe²⁺), cobre (Cu²⁺), zinco (Zn²⁺) e manganês (Mn²⁺). As metodologias empregadas foram as mesmas expostas na Tabela 1.

A periodicidade das coletas dos efluentes para análises físico-químicas é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 Frequência das análises dos efluentes dos reatores A e B

Parâmetros	Frequências
DQOt, DQOf, ST, STF, STV	A cada 3 dias
NTK, PT, K ⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	A cada 8 dias

A produção de biogás foi verificada diariamente, por um sistema de gasômetro com deslocamento de líquido. A solução salina acidulada (3% de H₂SO₄ e 25% de NaCl) tinha a função de evitar que o CO₂ gerado no sistema fosse precipitado na solução do gasômetro. À medida que o biogás era produzido nos reatores e conduzido até os gasômetros, a solução salina acidulada era expelida para frascos de coleta. Como a solução salina acidulada não reage com os componentes do biogás, o volume total de líquido extravasado dos gasômetros correspondia aos volumes brutos de biogás gerados nos reatores. A medição dos volumes extravasados foi realizada duas, três ou quatro vezes ao dia conforme necessidade, dependendo das oscilações de produção de biogás. Os volumes brutos diários de biogás foram corrigidos conforme as condições normais de temperatura e pressão.

A fim de se estimar o percentual de metano no biogás, a solução salina acidulada dos gasômetros foi substituída por solução de NaOH 5%. A utilização da solução básica assume que o gás carbônico e o metano são os principais constituintes do biogás. Assim, uma vez que o CO₂ contido no biogás é absorvido pelo meio básico e transformado em carbonato de sódio, o volume da solução básica extravasado dos gasômetros corresponde ao volume de CH₄ produzido. Essa consideração é válida uma vez que, em pH neutro, a maior parte da amônia (NH₃) e a metade do sulfeto de hidrogênio (H₂S), se presentes, são ionizadas e dissolvidas na fase líquida como NH⁴⁺ e HS⁻ (AQUINO et al., 2007). A quantificação de metano foi realizada nos últimos cinco dias de cada tratamento aplicado aos reatores. As médias dos cinco volumes de cada tratamento foram utilizadas para obtenção da porcentagem de metano no biogás do respectivo tratamento.

As produções específicas de biogás e de metano foram determinadas em função da remoção de matéria orgânica total (DQOt) dos efluentes dos reatores A e B, em cada tratamento aplicado.

A Figura 5 representa os procedimentos adotados em relação aos reatores anaeróbios.

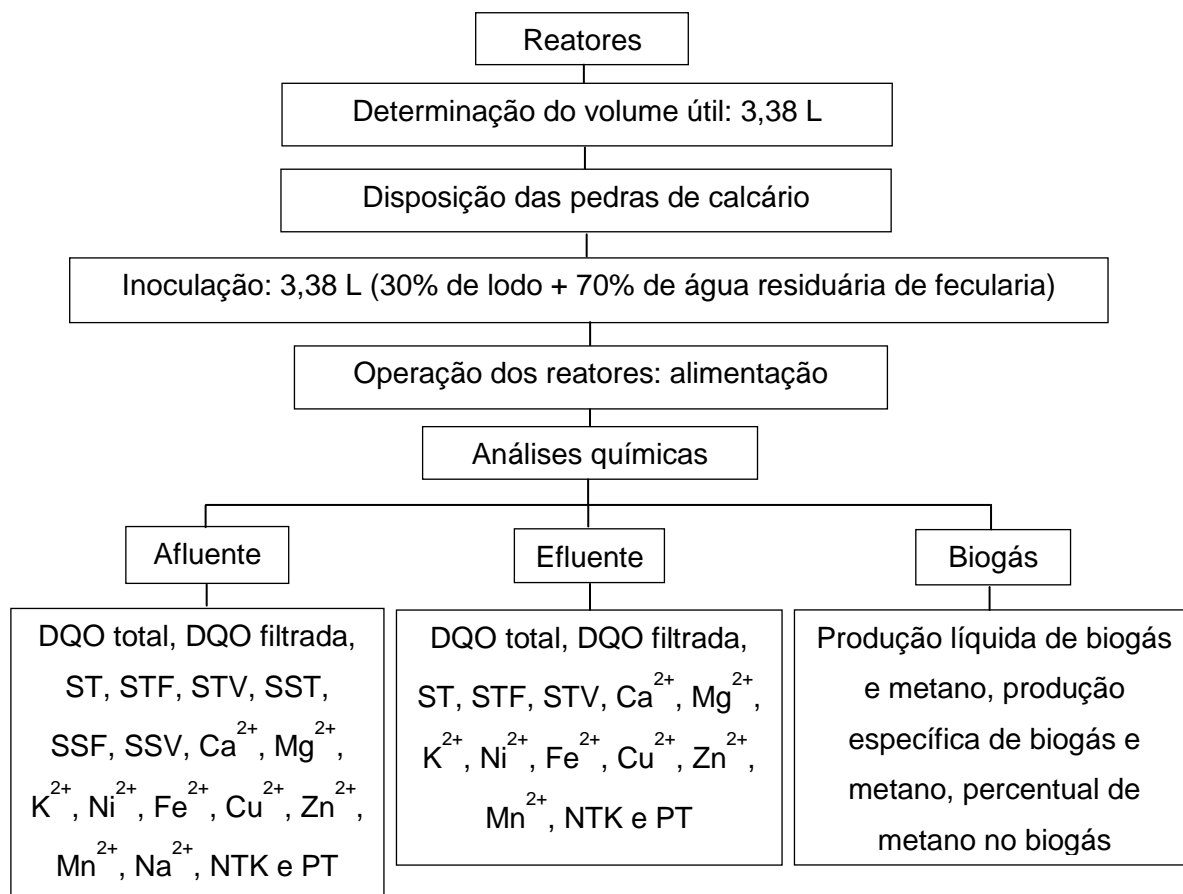


Figura 5 Esquema referente aos procedimentos adotados com os reatores anaeróbios

5.2.2.7 Análises do lodo anaeróbio ao final da fase de operação dos reatores

A abertura dos reatores na parte superior foi realizada ao término do experimento. O líquido sobrenadante foi drenado e os conjuntos de pedras de calcário foram retirados e lavados com água destilada. Assim, foram obtidas as frações de lodo aderido às pedras e de lodo não aderido. As amostras de lodo foram submetidas à análise da série de sólidos totais e de sólidos suspensos.

5.2.2.8 Ensaios hidrodinâmicos

Os ensaios hidrodinâmicos foram conduzidos nos reatores A e B antes do início do experimento, nas seguintes condições: com pedras de calcário, sem biomassa e alimentação com água de torneira, proveniente do poço da universidade. Ao final do experimento, os ensaios hidrodinâmicos foram realizados nas seguintes condições: com biomassa e alimentação feita com água residuária de fecularia. Portanto, os objetivos em

realizar os ensaios antes e depois do experimento foram avaliar a mudança nas características do escoamento e determinar o tempo de detenção hidráulica real (θh).

Os ensaios foram realizados conforme metodologia de estímulo-resposta (pulso) proposta por Levenspiel (2000), utilizando Eosina Y como traçador, em razão de suas características que permitem fácil detecção, elevada recuperação da massa injetada, estabilidade e segurança no manuseio (CARVALHO et al., 2008). Foi aplicado um pulso de 10 mL de solução de Eosina Y de concentração 20 mg L⁻¹ na mangueira de entrada do afluente nos dois reatores ao mesmo tempo. A partir deste momento, foram coletadas amostras de efluente na saída de cada reator a cada 15 minutos durante as primeiras 12 horas e a cada 30 minutos nas próximas 12 horas. Os ensaios tiveram duração de 24 horas porque o tempo do ensaio hidrodinâmico deve ser igual a três vezes o TDH determinado, antes da realização dos ensaios.

No ensaio anterior ao experimento, os TDH teóricos foram determinados com base nas vazões obtidas nas bombas peristálticas de alimentação, sendo de 8h48min e 9h40min nos reatores A e B antes do experimento, e de 8 horas em ambos os reatores ao final do experimento. As amostras foram centrifugadas e a leitura das concentrações de Eosina Y foi realizada em espectrofotômetro no comprimento de onda de 516 nm. Foram preparadas soluções de concentrações conhecidas, a partir da solução-mãe e medidas as absorbâncias, contra a chamada solução-branco com água destilada. Foram construídos os gráficos de concentração *versus* absorbância e obtidas as equações das retas para a calibração do equipamento.

A partir da curva-resposta (concentração por tempo) e conforme a metodologia descrita por Levenspiel (2000) foi traçada a Curva E (normalizada) e calculou-se o TDH médio, conforme as Equações 2 e 3, respectivamente.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\theta h = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde: E é a distribuição do TDH; C a concentração do traçador; t o tempo e θh o TDH médio.

A variância (σ^2) das curvas, que indica a dispersão da distribuição, foi calculada de acordo com a Equação 4 (LEVENSPIEL, 2000):

$$\sigma = \frac{\int_0^{\infty} (t-\theta h)^2 \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} \quad \text{Eq.4}$$

A partir do cálculo da variância adimensional (σ_{θ}^2), utilizou-se o modelo de tanques de mistura completa em série e calculou-se o número de reatores de mistura completa de igual volume (N), conforme as Equações 5 e 6 (LEVENSPIEL, 2000).

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\theta_h^2} \quad \text{Eq. 5}$$

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \quad \text{Eq. 6}$$

5.2.2.9 Análise estatística

Os resultados dos parâmetros físico-químicos relacionados aos efluentes dos reatores e ao biogás foram submetidos à análise estatística descritiva para os tratamentos, utilizando-se o Software Estatístico Minitab versão 16.0. Para a análise estatística em termos de influência das quantidades de pedras de calcário dolomítico e dos tratamentos, foi empregado o delineamento em parcelas subdivididas 2x6, ou seja, duas quantidades de pedras e seis tratamentos (cargas orgânicas volumétricas). Os parâmetros que apresentaram homocedasticidade de variâncias pelo teste Levene a 5 ou a 10% de significância, com ou sem transformação dos dados, foram submetidos ao teste F (Análise de variância - ANOVA) a 5% de significância. As variáveis que apresentaram p-valor significativo foram submetidas ao teste de comparação de médias Tukey a 5% de significância.

5.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.3.1 Caracterização da água residuária de fecularia utilizada no experimento

Na Tabela 6 são apresentadas as médias obtidas na caracterização dos quatro lotes de água residuária, utilizados no experimento, bem como alguns resultados obtidos na literatura.

Tabela 6 Médias da caracterização da água residuária de fecularia utilizada neste estudo e resultados obtidos na literatura

Referências	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	ST (mg L ⁻¹)	STF (mg L ⁻¹)	STV (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	SSF (mg L ⁻¹)	SSV (mg L ⁻¹)
Presente estudo*	10168,51	7618,47	1572,45	6046,03	1459,47	201,45	1258,03
PALMA, 2012*	13331,30	8292,58	1432,89	6859,69	-	-	-
KUCZMAN et al. 2011*	15720,00	9540,00	2030,00	7510,00	-	-	-
TORRES, 2009*	9860,85	10194,00	2244,17	7950,00	-	-	-
WATTHIER, 2011*	12142,92	8680,62	2684,77	5995,92	-	-	-
KUNZLER et al. 2013*	10099,44	11206,36	3089,64	8116,57	-	-	-
PINTO; CABELLO, 2011	14300,00	6980,00	3120,00	3860,00	-	-	-
COLIN et al. 2006	5100,00	3670,00	-	-	1280,00	30,00	1250,00

*Água residuária proveniente da mesma fecularia

A DQO média da água residuária de fecularia utilizada neste experimento estava dentro da faixa de variação observada na literatura (5100,00 a 15720,00 mg O₂ L⁻¹) como observa-se em relação à série de sólidos totais e à série de sólidos suspensos. Esta variabilidade da composição da água residuária de fecularia é devido a vários fatores, tais como idade do tubérculo, tempo de armazenamento, origem, técnicas de cultivo e tipo do processamento da mandioca em diferentes indústrias (TORRES et al., 2003).

5.2.3.2 Análises físico-químicas dos efluentes dos reatores e quantificação de biogás

Foi observado que dos 229 dias de operação dos reatores, 34 dias corresponderam ao período de estabilização. Assim, optou-se por apresentar nos gráficos dos tratamentos os resultados obtidos também durante o período de estabilização, a fim de justificar possíveis características observadas ao longo do tempo do experimento.

A análise estatística foi por Teste F (Análise de variância - ANOVA), em que se empregou o delineamento em parcelas subdivididas 2x6, o qual mostrou que quanto à variável Pedra, apenas os dados de ST apresentaram diferenças significativas entre os

reatores A e B. Essas diferenças foram demonstradas pelo teste Tukey e estão apresentadas na Tabela 7, cuja maior concentração de ST ocorreu no reator B (relação massa de pedras:volume útil de reator de 1:4). Tais resultados indicam que as diferentes quantidades de pedras de calcário em relação ao volume útil dos reatores influenciam na remoção de ST nos efluentes, mas não nos demais parâmetros analisados.

Em contrapartida, quanto à variável Carga, observa-se que ocorreram diferenças significativas em relação a ST, STF, STV, DQOt, DQOf, biogás, metano, produção específica de metano, como demonstrado a partir do teste Tukey (Tabelas 8 e 9). Não foi possível realizar o teste F para o parâmetro produção específica de biogás, pois esse não apresentou homocedasticidade de variâncias, mesmo após transformação dos dados.

Tabela 7 Comparação de médias quanto à quantidade de pedras para as porcentagens de remoção de sólidos totais

Reatores	Média (%)
A	72,59 a
B	75,06 b

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância

Tabela 8 Comparação de médias quanto à carga para os percentuais de remoção de sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, remoção de Demanda Química de Oxigênio total e Demanda Química de Oxigênio filtrada nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Tratamento	ST (%)	STF (%)	STV (%)	DQOt (%)	DQOf (%)
T1	72,08 a	24,04 a	87,66 a	88,75 ab	97,91 a
T2	72,72 a	27,98 ab	87,23 a	95,70 b	97,28 ab
T3	65,22 b	-60,81 c	88,30 a	95,10 b	95,12 b
T4	74,68 a	4,79 b	85,28 ab	84,92 a	88,72 c
T5	81,12 c	84,18 d	79,80 c	89,59 ab	90,22 c
T6	75,48 a	64,05 c	80,42 bc	75,38 c	81,58 d

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância

Tabela 9 Comparação de médias quanto à carga para a produção de biogás e de metano e produção específica de metano nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Tratamento	Biogás (L d ⁻¹)	Metano (L d ⁻¹)	Produção específica de metano (L _{metano} g DQO _{consumida})
T1	2,07 a	1,56 a	0,22 ab
T2	4,60 bc	3,41 b	0,28 c
T3	4,52 bc	3,38 b	0,25 bc
T4	4,68 c	3,26 b	0,21 ab
T5	5,22 bd	3,79 c	0,17 a
T6	5,89 d	4,11 c	0,17 a

Letras iguais na coluna correspondem a médias estatisticamente iguais pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância

As remoções de DQO total apresentam médias abaixo de 60% em ambos os reatores durante o período de estabilização. A partir da estabilização dos reatores, as remoções de DQO total foram superiores a 83% nos tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69 e 7,71 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e as remoções de DQO filtrada foram superiores a 80% durante todo o período de operação dos reatores.

As maiores médias de remoção de DQO total ocorreram nos tratamentos T1, T2, T3 e T5 (Tabela 8 e Figura 6a, respectivamente) com remoções de até 96,56% no reator A e até 95,43% no reator B. As maiores médias de remoção de DQO filtrada foram de 97,84 e de 97,98% nos reatores A e B, respectivamente (Tabela 8 e Figura 6b). Esses resultados são semelhantes aos relatados por Palma (2012), ao operar reator horizontal de fase única com leito fixo de pedras de calcário dolomítico (relação massa de pedras:volume útil de reator de 1:1) para tratamento de água residuária de fecularia. Palma (2012) observou remoções de DQO total de até 94,33% e remoções de DQO filtrada de até 97,55%. Experimentos para tratamento de água residuária de fecularia em reatores horizontais de fase única com meio suporte de bambu mostram resultados semelhantes ao deste experimento, com remoções de DQO total de 91,3% (COLIN et al., 2006), 99% (KUNZLER et al., 2013), 98,72% (TORRES, 2009), 97,38% (WATTHIER, 2011).

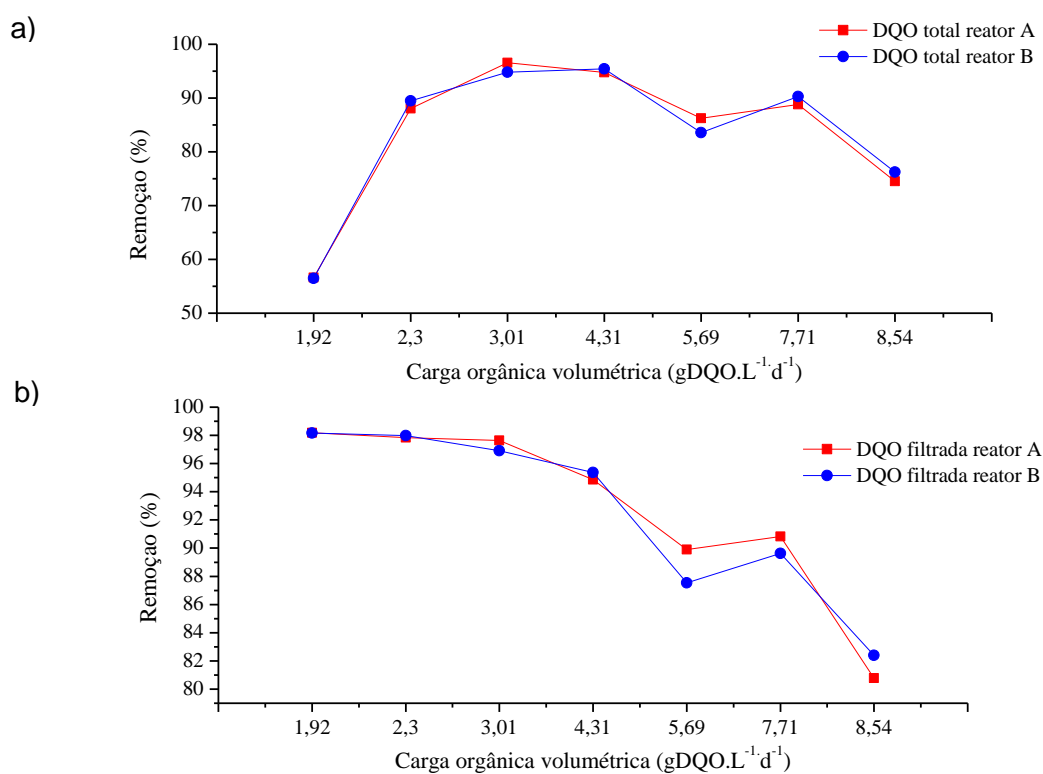


Figura 6 Médias de remoção de matéria orgânica total (a) e de matéria orgânica filtrada (b) nos reatores A e B durante o período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Embora a remoção de DQO total tenha atingido valores superiores a 86% e a 83% nos reatores A e B, respectivamente, chegando a mais de 90% nos tratamentos T1 e T2 (2,30 e 3,01 g DQO L⁻¹ d⁻¹), as concentrações de matéria orgânica nos efluentes dos reatores, com exceção do efluente do reator A no tratamento T2, são superiores àquela estabelecida para lançamento de efluentes líquidos provenientes de indústrias de beneficiamento de mandioca em corpos hídricos. A Resolução SEMA 70/2009 estabelece DQO de 350 mg L⁻¹ para lançamento de águas residuárias resultantes de processos com segregação de efluentes (águas de lavagem, água vegetal e outros concentrados) em corpos receptores.

Na Tabela 10, as médias de concentração de DQO total afluente e efluente são apresentadas, nos reatores A e B, durante tanto o período de estabilização e como os tratamentos estudados.

Tabela 10 Médias de DQO total afluente e DQO total efluente dos reatores A e B no período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Tratamentos	DQO afluente (mg O ₂ L ⁻¹)	DQO efluente Reator A (mg DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	DQO efluente Reator B (mg DQO L ⁻¹ d ⁻¹)
Est.	9255,50	4017,10	4028,02
T1	9255,50	1107,46	975,00
T2	9255,50	318,56	478,20
T3	8837,14	461,51	401,55
T4	9623,90	1323,16	1578,85
T5	12499,19	1399,20	1216,54
T6	9645,55	2457,95	2291,07

As concentrações de DQO no efluente dos reatores sob a aplicação das cargas orgânicas volumétricas 2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹ variaram de 318,56 a 2457,95 mg DQO L⁻¹ d⁻¹. Esses valores são superiores aos observados por Kuczman et al. (2011), com DQO efluente de 130 a 830 mg L⁻¹. Segundo Aquino e Chernicharo (2005), uma das desvantagens do tratamento anaeróbio consiste no fato da demanda química de oxigênio residual ser, na maioria dos casos, elevada para atender aos estritos limites de emissão estabelecidos na legislação ambiental. Em contrapartida, uma alternativa para o descarte dos efluentes dos reatores anaeróbios é a aplicação no solo como biofertilizante, como recomendado por alguns autores (PESSUTI et al., 2015; INOUE et al., 2010).

As médias de remoção de sólidos totais nos tratamentos variaram de 69,97 a 78,91% no reator A e de 66,55 a 83,34% no reator B (Figura 7). Valores superiores foram observados por Palma (2012) em reator horizontal com meio suporte de pedras de calcário dolomítico (78,41 a 88,72%), Kunzler et al. (2013) em reator horizontal com meio suporte de

anéis de bambu (80 a 90%), Torres (2009) em reator horizontal com meio suporte composto por anéis de bambu (79,18 a 85,52%) e em reator com meio suporte de anéis de PVC (79,87 a 85,57%).

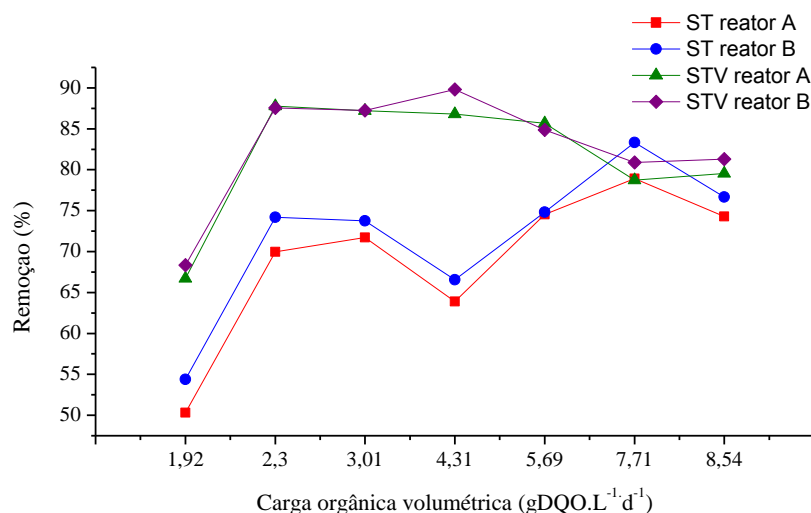


Figura 7 Médias das remoções de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV) nos reatores A e B durante o período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

As médias de remoção de sólidos totais voláteis mantiveram-se entre 78,72 a 87,76% no reator A e entre 81,29 a 89,81% no reator B, todavia, as maiores remoções ocorreram nos tratamentos T1, T2 e T3 (2,30; 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹) (Figura 7). Esses valores são inferiores aos observados por Palma (2012) que obteve percentuais de remoções de até 98,83%, aos de Torres (2009), com médias de remoção de STV de até 93,37%, e aos de Kunzler et al. (2013), com remoção máxima de 96%.

Durante o período de estabilização dos reatores, a produção de biogás oscilou entre 0 e 1910 mL no reator A e entre 0 e 1840 mL no reator B. As médias de produção líquida de biogás e produção líquida de metano (Figuras 8a e 8b, respectivamente) foram crescentes conforme os aumentos de carga orgânica volumétrica nos dois reatores, com exceção do tratamento T4 (5,69 g DQO L⁻¹ d⁻¹) quanto ao metano, onde ocorreu um leve decaimento na produção. A produção de biogás variou de 2,06 a 5,86 L d⁻¹ no reator A e de 2,09 a 5,91 L d⁻¹ no reator B. Esses valores são inferiores aos relatados por Palma (2012), que obteve valores entre 1,93 e 14,48 L d⁻¹. Contudo, a referida autora operou reator com COVs superiores às deste experimento, de 1,23 a 16,43 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

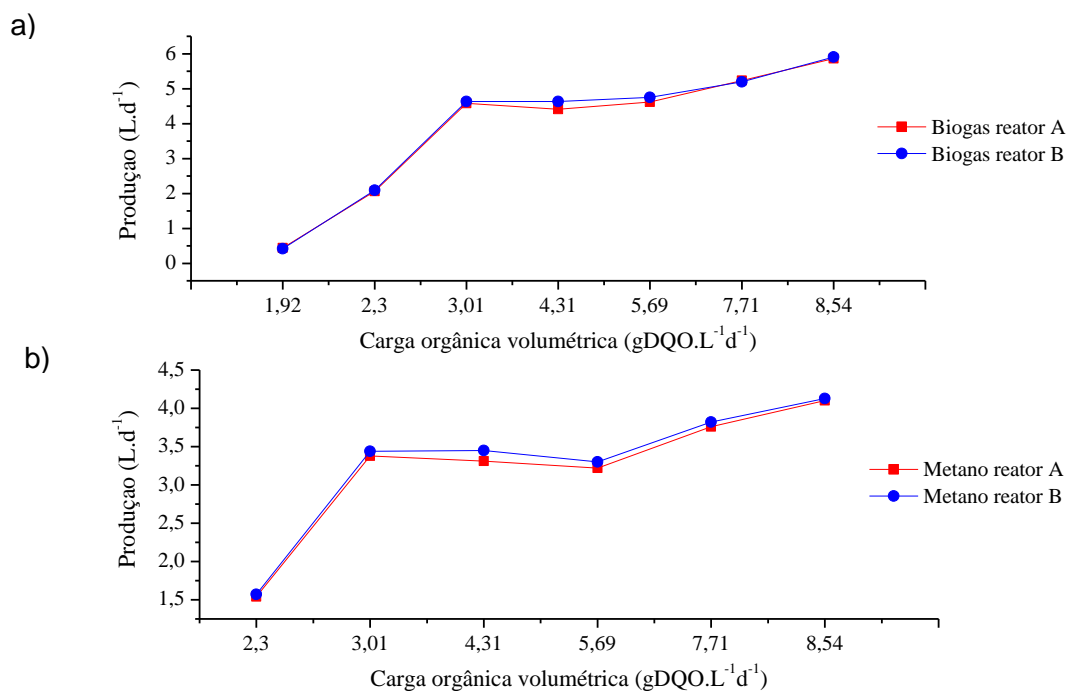


Figura 8 Médias da produção líquida de biogás (a) e da produção líquida de metano (b) nos reatores A e B durante os tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

As produções de biogás em relação ao volume útil dos reatores foram de 0,61 a 1,74 L L⁻¹ d⁻¹ no reator A e de 0,62 a 1,75 L L⁻¹ d⁻¹ no reator B. Valores superiores foram relatados por Colin et al. (2006), com 0,52 a 3,70 L L⁻¹ d⁻¹ ao trabalharem com COVs maiores (1,1 a 11,8 g DQO L⁻¹ d⁻¹). Por outro lado, Kuczman et al. (2011), ao operarem reator com COV de 1,18 a 2,68 g DQO L⁻¹ d⁻¹, observaram produções de biogás entre 0,52 e 0,65 L d⁻¹, inferiores às deste experimento.

As porcentagens de metano no biogás variaram de 69,73 a 75% no reator A e entre 69,44 e 75,12% no reator B, enquanto as maiores médias variaram entre 73 e 75%, e ocorreram nos tratamentos T1, T2 e T3 (2,30; 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹) (Figura 9). Esses resultados estão de acordo com a literatura, que aponta que a composição média do biogás varia de 60% a 80% de metano (v/v), 20% a 40% de dióxido de carbono (v/v), além de outros gases em menores proporções, como sulfetos, nitrogênio, monóxido de carbono e hidrogênio (SOUZA et al., 2010). Contudo, em alguns estudos de tratamento anaeróbico de água residuária de fecularia, foram registradas porcentagens de metano inferiores ao deste experimento: 35% (RIBAS; CEREDA, 2004) e 55 a 61% (LUO et al., 2009) bem como resultados superiores: 56,8 a 80,9% (BARANA; CEREDA, 2000) e 92% (RIBAS et al., 2009).

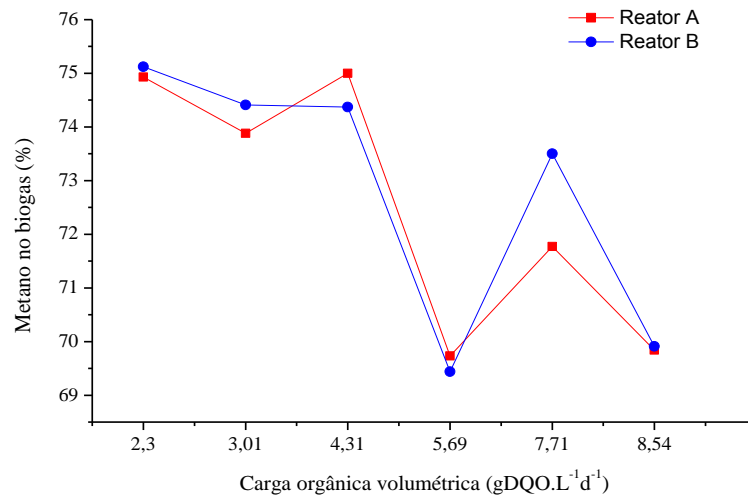


Figura 9 Médias das porcentagens de metano no biogás nos reatores A e B durante os tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

As maiores médias de produção específica de biogás e de metano ocorreram também nos tratamentos T1, T2 e T3 (2,30; 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹) (Figuras 10a e 10b, respectivamente).

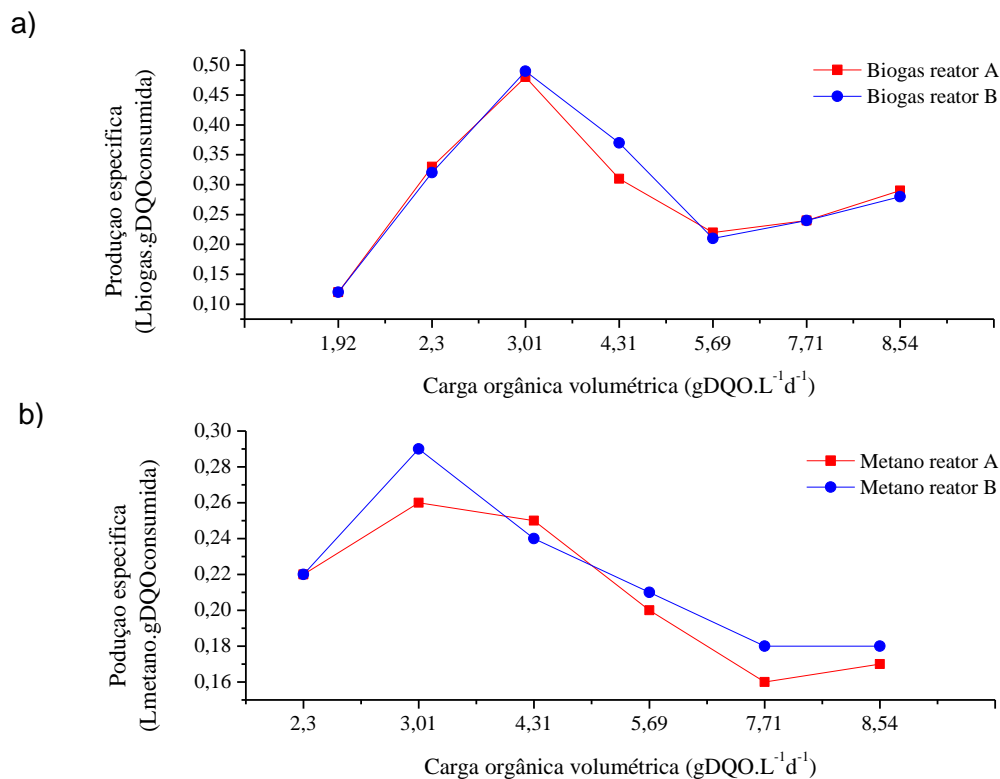


Figura 10 Médias da produção específica de biogás (a) e da produção específica de metano (b) nos reatores A e B durante o período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

A produção de biogás em função da matéria orgânica consumida variou de 0,22 a 0,48 e de 0,21 a 0,49 $L_{\text{biogás}} \text{ g DQO}_{\text{consumida}}$ nos reatores A e B, respectivamente. Essas médias são inferiores às relatadas por Kunzler et al. (2013) ao operar reator com COV de 0,519 a 5,601 g DQO L d^{-1} (0,42 e 0,60 $L_{\text{biogás}} \text{ g DQO}_{\text{consumida}}$), e superiores às relatada por Palma (2012), com 0,08 a 0,28 $L_{\text{biogás}} \text{ g DQO}_{\text{consumida}}$.

As maiores produções específicas de metano foram de 0,26 e de 0,29 $L_{\text{metano}} \text{ g DQO}_{\text{consumida}}$ nos reatores A e B, respectivamente. Segundo Chernicharo (2007), a máxima produção de metano por DQO consumida é de 0,35 L de CH_4 para cada grama de DQO degradada. Assim, os resultados observados neste experimento correspondem a 74 e a 82% do valor máximo.

5.2.3.3 Potencial biofertilizante dos efluentes dos reatores

A fim de verificar a potencialidade dos efluentes dos reatores quanto à utilização como biofertilizante, esse foi caracterizado quanto aos principais macro e micronutrientes (Tabelas 11 e 12).

Tabela 11 Médias das concentrações de Fósforo Total, Nitrogênio Total Kjeldahl, potássio, níquel, ferro, cobre, zinco, manganês cálcio e magnésio (mg L^{-1}) no efluente do reator A, no período de estabilização (Est: 1,92 $\text{g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 $\text{g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$)

Tratamento	PT	NTK	K^+	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Estabilização	3,03	199,22	557,49	0,27	46,47	0,00	0,26	2,03	711,17	123,09
T1	3,75	99,05	514,06	0,27	5,52	0,00	0,17	0,44	582,37	114,90
T2	5,67	118,53	544,90	0,18	1,36	0,00	0,23	0,18	443,38	78,99
T3	6,08	129,85	614,90	0,22	5,12	0,00	0,49	0,15	282,76	83,83
T4	7,95	101,24	1022,21	0,11	5,20	0,04	0,43	0,16	229,80	61,04
T5	8,15	98,84	1563,60	0,36	6,31	0,06	0,18	0,58	338,67	52,76
T6	9,14	96,95	599,06	0,37	5,08	0,15	0,34	0,63	200,09	40,59

Tabela 12 Médias das concentrações (mg L^{-1}) de Fósforo Total, Nitrogênio Total Kjeldahl, potássio, níquel, ferro, cobre, zinco e manganês, cálcio e magnésio (mg L^{-1}) no efluente do reator B, no período de estabilização (Est: 1,92 $\text{g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 $\text{g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$)

Tratamento	PT	NTK	K^+	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Estabilização	2,73	186,20	446,40	0,27	40,76	0,00	0,24	1,64	661,01	107,66
T1	4,20	120,75	455,42	0,19	5,96	0,00	0,19	0,82	403,20	84,75
T2	6,49	139,77	488,83	0,22	6,90	0,00	0,73	0,50	478,40	71,57
T3	5,92	128,98	506,78	0,20	5,66	0,00	0,48	0,24	267,26	67,28
T4	6,84	102,46	891,76	0,16	6,72	0,05	0,67	0,26	184,27	50,23
T5	7,64	86,38	1304,65	0,27	6,74	0,10	0,42	0,71	258,41	48,54
T6	8,77	93,45	612,76	0,32	3,46	0,04	0,31	0,52	260,07	44,05

As concentrações de fósforo total nos efluentes foram inferiores a 10 mg L^{-1} em ambos os reatores ao longo de toda a fase de operação. Isso pode ser devido à precipitação de fósforo pela formação de fosfato de cálcio (MORSE et al., 1998) ou hidroxiapatita de cálcio (STRANG; WAREHAM, 2006) e à assimilação de fosfatos pela biomassa (PARIZOTTO, 1999). Segundo os autores, o magnésio também é um cátion que pode precipitar fósforo.

As concentrações de nitrogênio neste experimento foram semelhantes às relatadas por Palma (2012) em tratamento de água residuária de fecularia contendo relação de massa de pedras de calcário:volume útil de reator igual a 1:1, ao passo que as concentrações de potássio foram superiores. As concentrações de potássio nos efluentes dos reatores neste experimento são superiores às concentrações desse elemento na água residuária afluente, assim como relatou Ribas (2003), em tratamento de água residuária de farinha estabilizada com calcário dolomítico. Estudos apontam que o excesso de potássio no solo pode causar indisponibilidade de Mg^{2+} para as plantas (FIORETTO, 2000). Contudo, quando pedras de calcário são utilizadas nos reatores, uma quantidade extra de magnésio é liberada no efluente, a qual se torna disponível para a absorção pelas plantas.

O cálcio e o magnésio no biofertilizante, além de serem absorvidos pelas plantas, podem ser interessantes quando o objetivo é a correção do pH do solo, como recomendado por Ribas et al. (2010), que relatam aumento no valor de pH do solo em até 7,5 quando irrigado com efluente de reator metanogênico de tratamento de residuária de farinha estabilizada com pedras de calcário dolomítico.

Pessuti et al. (2015) caracterizaram o efluente de biodigestor de tratamento de água residuária de fecularia e observaram valores de nitrogênio total de 650 mg L^{-1} , fósforo total de $107,50 \text{ mg L}^{-1}$ e potássio de 525 mg L^{-1} . Este biofertilizante foi empregado em diferentes doses no cultivo de soja e os autores concluíram que a taxa de crescimento médio das plantas e a produtividade de grãos do tratamento que recebeu a maior dose de biofertilizante foram 90% e 250%, respectivamente, portanto, maiores do que as respostas obtidas das plantas que não receberam qualquer dose do biofertilizante.

5.2.3.4 Análises do lodo anaeróbio ao final da fase de operação dos reatores

Após a abertura dos reatores, constatou-se que os volumes totais de lodo foram 2,110 e 2,460 L, para os reatores A e B, respectivamente, somando-se o lodo aderido às pedras e o lodo não aderido em cada reator (Tabela 13). Isso representa acréscimo de 108,09% de lodo no reator A e 137,67% de lodo no reator B, em relação à quantidade de lodo utilizada na inoculação reatores (1014 L). O reator B apresentou maior quantidade de

lodo do que o reator A, provavelmente por conter maior espaço para a proliferação da biomassa, devido ao fato de as pedras de calcário ocuparem menor volume interno do que no reator A.

Tabela 13 Caracterização dos lodos dos reatores A e B após o experimento

Parâmetros	Unidade	Reator A			Reator B		
		Lodo aderido às pedras	Lodo não aderido	Total	Lodo aderido às pedras	Lodo não aderido	Total
Volume	L	0,470	1640,00	2110,00	0,280	2180,00	2460,00
ST	mg L ⁻¹	33126,99	15165,05	48292,04	35924,74	14241,92	50166,66
STF	mg L ⁻¹	15917,49	3295,90	19213,39	19307,86	2879,52	22187,38
STV	mg L ⁻¹	17209,50	11869,15	29078,65	16616,88	11362,40	27979,28
SST	mg L ⁻¹	58597,11	22375,55	80972,66	55788,38	20791,68	76580,06
SSF	mg L ⁻¹	30819,75	4856,45	35676,2	30360,66	4145,12	34505,78
SSV	mg L ⁻¹	27777,36	17519,10	45296,46	25427,72	16646,56	42074,28

O lodo aderido às pedras, presente nos reatores ao final do experimento, teve incremento de SSV de 6144,69 mg L⁻¹ no reator A e de 3795,05 mg L⁻¹ no reator B, em relação ao lodo utilizado como inóculo. Segundo Chernicharo (2007), os sólidos suspensos voláteis são uma medida da biomassa existente nos reatores anaeróbios, o que neste experimento indica acúmulo de massa de material celular nas pedras de calcário.

5.2.3.5 Ensaios hidrodinâmicos

Na Figura 11 são apresentadas as médias de concentração de Eosina Y nos efluentes dos reatores A e B em função do tempo durante a realização dos ensaios hidrodinâmicos na etapa I e na etapa II.

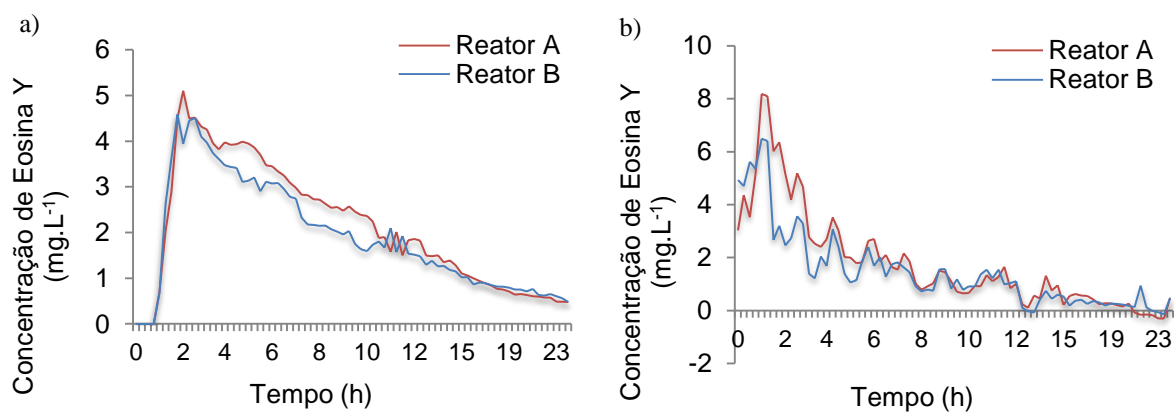


Figura 11 Concentrações de Eosina Y nos efluentes dos reatores A e B em função do tempo no ensaio hidrodinâmico na etapa I (a) e no ensaio hidrodinâmico na etapa II (b)

Os tempos de pico da eosina Y nos ensaios da etapa I foram de 2h15min para o reator A e de 2h00min para o reator B. Nos ensaios da etapa II, os picos foram de 1h15min nos dois reatores. Assim, o lento decaimento observado nas concentrações do traçador ao longo do tempo em todos os ensaios indica o fenômeno de “cauda” (CARVALHO et al., 2008). Tal fato pode ter ocorrido provavelmente devido aos fenômenos de adsorção do traçador na biomassa (no caso dos ensaios da etapa II), difusão em zonas mortas do reator ou curto circuito hidráulico (LEVENSPIEL, 2000). De Nardi et al. (1999) também observaram o efeito de cauda longa e sugeriram que isso poderia indicar a presença de zonas estagnadas no reator. A baixa recuperação da eosina Y nesses ensaios (de 51 a 69%), abaixo dos valores de recuperação relatados por Carvalho et al. (2008) (de 85 a 90%), pode ter ocorrido devido à estagnação do traçador nas zonas mortas, pois quanto maior o volume de zonas mortas, quanto maiores os curtos-circuitos e canais preferenciais, maior é a fração de moléculas que permanecem no reator, durante tempo (t) diferente do TDH.

De fato, nos presentes ensaios, foi constatada presença de zonas mortas nos reatores, principalmente nos ensaios da etapa II bem como a presença de curtos circuitos, como descrito na Tabela 14. Nos ensaios da etapa I, os tempos de detenção hidráulica reais foram muito próximos dos tempos teóricos e a eficiência hidráulica foi satisfatória. Porém, nos ensaios da etapa II os tempos de detenção hidráulica reais foram muito inferiores aos tempos teóricos (quase 3 horas de diferença). Assim, conferiu-se pobre eficiência hidráulica aos reatores. Tal diferença está associada à presença de curtos circuitos, que é a passagem do fluxo por um caminho preferencial, formando locais de TDH menores que o ideal. Nessas condições, os processos e operações esperados podem não ser eficientes. Muitas vezes, a consequência desse fato é a queda significativa de rendimento ou mesmo o colapso do processo no caso de alguns reatores biológicos.

Tabela 14 Resultados dos ensaios hidrodinâmicos nos reatores A e B nas etapas I e II

	Etapa I		Etapa II	
	Reator A	Reator B	Reator A	Reator B
Pequena dispersão	65%	54%	62%	50%
Grande dispersão	37%	28%	11%	0
N-CSTR Reatores em série	91%	88%	91%	88%
N	3	3	2	2
TDH teórico	8h48min	9h40min	8h00min	8h00min
TDH real	8h51min	9h4min	5h11min	5h44min
Recuperação da eosina Y	51,20%	63,69%	68,49%	56,27%
Zonas mortas	0,57%	6,11%	35,25%	28,38%
Curto circuitos	Sim	Sim	Sim	Sim
Eficiência Hidráulica	Satisfatória	Satisfatória	Pobre	Pobre

Na Tabela 14, observa-se também que os reatores configuram-se como reatores de mistura completa, com 2 e 3 reatores em série, conforme descrito por Levenspiel (2000) e visualizado no modelo matemático teórico apresentado na Figura 12.

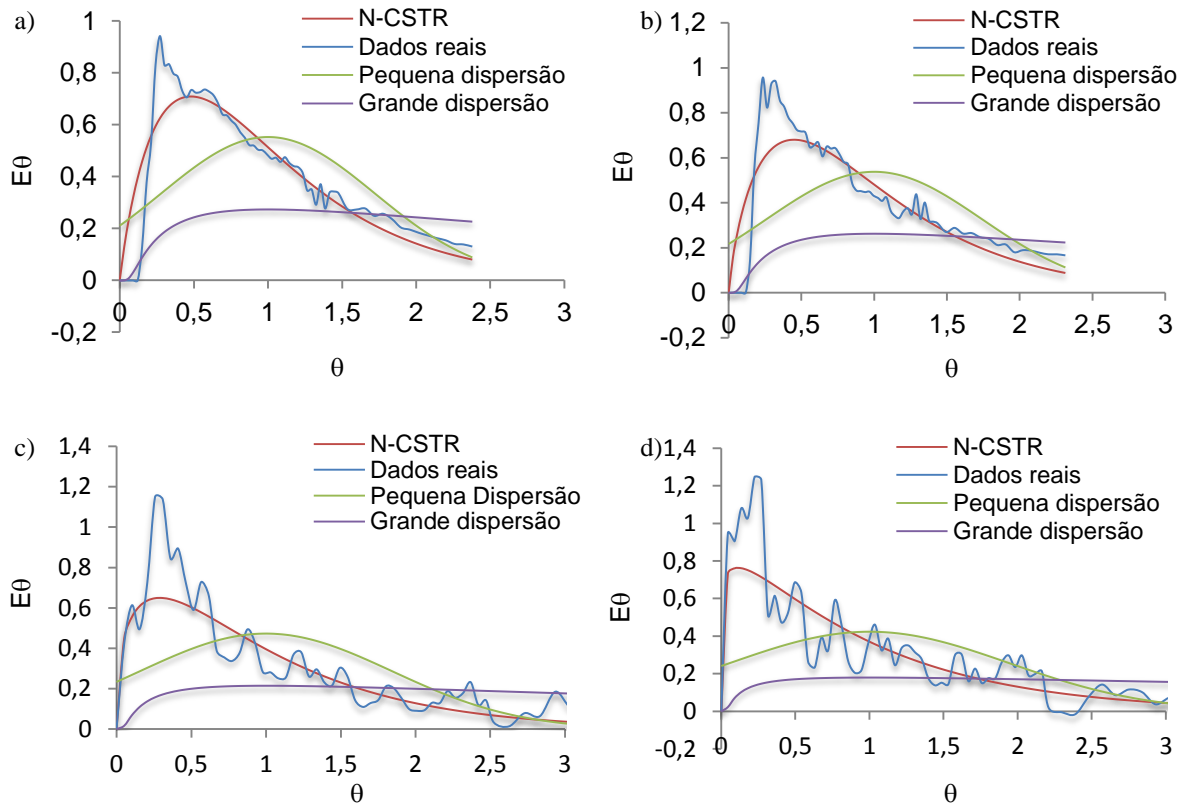


Figura 12 Curvas E obtidas em ensaio hidrodinâmico do tipo pulso anterior ao experimento nos reatores A (a) e B (b) e no ensaio ao término do experimento nos reatores A (c) e B (d) para determinação do TDH real. O ajuste do modelo é N-CSTR

Observa-se que os dados dos reatores ajustaram-se ao modelo Continuous Stirred Tank Reactors (N-CSTR) - Reatores contínuos de tanque agitado, com coeficientes de correlação iguais a 0,915 para o reator A e iguais a 0,880 para o reator B, em ambas as etapas dos ensaios hidrodinâmicos.

5.2.4 CONCLUSÕES

Os reatores não diferiram entre si quanto aos parâmetros analisados, exceto para sólidos totais, quando a maior remoção foi observada no reator que continha a menor relação de massa de pedras por volume útil de reator (1:4). Os referidos resultados indicam que essa relação é a mais apropriada para utilização em reatores anaeróbios, pois permite aumentar o espaço interno dos mesmos, com maior volume útil.

Os tratamentos que apresentaram os resultados mais satisfatórios corresponderam às cargas orgânicas volumétricas de 2,30, 3,01 e 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹, em ambos os reatores, com as maiores remoções de matéria orgânica e de sólidos, maiores porcentagens de metano no biogás, maiores médias de produção específica de biogás e de produção específica metano.

Os efluentes dos reatores continham elevadas concentrações de nitrogênio e potássio, e concentrações menores de fósforo e de micronutrientes, indicando que poderiam ser utilizados como biofertilizante. As elevadas concentrações de cálcio e magnésio no biofertilizante poderiam servir como agentes alcalinizantes para correção do pH do solo agrícola.

O estudo hidrodinâmico permitiu obter informações sobre a distribuição de tempo de detenção (TDH) do fluido. Portanto, há o indício de que a eficiência dos reatores foi pobre ao final do experimento, devido à interferência da biomassa no escoamento e à ocorrência de curtos circuitos e de zonas mortas nos dois reatores. Os ensaios indicaram que os reatores ajustam-se ao modelo de reatores contínuos de tanque agitado.

5.2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA; AWWA; WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington: Ed. **American Public Health Association**. 2005. 1325p.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.10, n.2, 2005, p.152-161.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; FORESTI, E.; SANTOS, M.L.F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (ame) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V.12, n. 2, 2007, p.192-201.

BARANA, A.C.; CEREDA, M.P. Cassava wastewater manipueira treatment using a two-phase anaerobic biodigestor. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.20, n.2, p.183-6, 2000.

CABELLO, E.P.; SCOGONAMIGLIO, F.P.; TERÀN, F.J.C. Tratamento de Vinhaça em reatores anaeróbios de leito fluidizado. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, v.6, n.1, p.321-338, 2009.

CARVALHO, K.Q. de; SALGADO, M.T. ; PASSIG, F.H.; PIRES, E.C. Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v.13, p.226-235, 2008.

CASSONI, V.; CEREDA, M.P. Avaliação do processo de fermentação acética da manipueira. **Revista Energia na Agricultura**. Botucatu, v.26, n.4, p.101-113, 2011.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Mandioca/CEPEA**: Produção de fécula é a maior em 12 anos. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2015.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam. v.17, n.2, p.105-110, 2009.

CHERNICHARO C.A.L. **Biological Wastewater Treatment Series**: Anaerobic Reactors. V. 4. Belo Horizonte: Department of Sanitary and Environmental Engineering Federal University of Minas Gerais, Brazil. Ed. ESA and IWA publishing, 2007. 184p.

CORREIA, G.T.; BIANCHI, V.L. Del. Tratamento biológico de água residuária da produção de farinha de mandioca utilizando reator anaeróbico compartimentado vertical (RACOV). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.29, n.2, p.159-166, 2008.

COLIN, X.; FARINET, J.L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v.98, p.1602-1607, 2006.

DAMASCENO, S.; CEREDA, M.P.; PASTORE, G.M.; OLIVEIRA, J.G. Production of volatile compounds by *Geotrichum fragrans* using cassava wastewater as substrate. **Process Biochemistry**, v.39, p.411-414, 2003.

DE NARDI, I.R.; ZAIAT, M; FORESTI, E. Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. **Bioprocess Engineering**, v. 21, p. 469-76, 1999.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSEN, A. **Biogas from waste and renewable resources**. Verlag: Wiley-VCH, 2008, 445p.

FEIDEN, A. **Avaliação da eficiência de lagoas de tratamento de resíduos líquidos**. In: Cereda, M. P. (Coord.) Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v.4, cap.13, p.186- 201.

FERRAZ, F.M.; BRUNI A.T.; DEL BIANCHI V.L. Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) in treatment of Cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.40, p.48-53, 2009.

FIORETTO, R.A., **Uso direto da manipueira em fertirrigação**. In: CEREDA, M. P (coord.) Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. v.4. São Paulo: Fundação CARGILL, 2001. p.67-79.

INOUE, K.R.A.; SOUZA, C. de F.; MATOS, A.T. de; SANTOS, N.T.; ALVES, E.E.N. Características do solo submetido a tratamentos com biofertilizante obtidos na digestão da manipueira. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, João Pessoa, v.4, n.2, p.47-52, jun. 2010.

KUCZMAN, O. **Tratamento de efluente de fecularia em reator anaeróbio tubular horizontal piloto com meio suporte e agitação**. 2012, 149f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – PR, 2012.

KUCZMAN, O.; GOMES, S.D.; TAVARES, M.H.F.; TORRES, D.G.B.; ALCÂNTARA, M.S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.31, n.1, p.143-149, 2011.

KUNZLER, K.R.; GOMES, S.D.; PIANA, P.A.; TORRES, D.G.B.; VILAS BOAS, M.A.; TAVARES, M.H.F. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. **Engenharia Agrícola** [online]. 2013, v.33, n.4, p.612-624. ISSN 0100-6916.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3ª. ed. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, 2000.

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q. Enhanced treatment efficiency of an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) for cassava stillage with high solids content. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.107, n.6, p.641–645, 2009.

MEDEIROS, M.B.; WANDERLEY, P.A.; FRANKLIN, F.; FERNANDES, F.S.; ALVES, G.R.; DANTAS, P.; CORDÃO, R.P.; XAVIER, W.M.R.; LEAL NETO, J.S. Uso de biofertilizantes líquidos no manejo ecológico de pragas agrícolas. In: **Encontro Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, n. esp, p.556-564, 2015.

MORSE, G.K.; BRETT, S.W.; GUY, J.A.; LESTER, J.N. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. **Science of the Total Environment**, v. 212, p.69-81, 1998.

PALMA, D. **Tratamento de água residuária de fecularia em reator anaeróbio com leito fixo de pedras de calcário dolomítico**. 2012. 76f. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

PARANÁ (Estado). Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 70 de 11 de**

agosto de 2009, Anexo 7, p.1, 2009.

PARIZOTTO, A.A. **Eficiência de lagoas de sedimentação na remoção de cargas orgânicas, nutrientes e coliformes totais em despejos industriais de fecularias**. 1999. 113f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Meio Ambiente) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 1999.

PESSUTI, C.A.A.; HERMES, E.; NEVES, A.C.; SILVA, R.P. da.; PENACHIO, M.; ZENATTI, D.C. Diferentes doses de biofertilizante proveniente da digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca no cultivo de soja. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**. Florianópolis, n. esp, p.556-564, 2015.

PINTO, P.H.M.; CABELLO, C. Tratamento de manipueira de fecularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação. **Revista Energia na Agricultura**. Botucatu, v. 26, n.3, p.127-140, 2011.

PORTO, R.M. **Hidráulica básica**. São Paulo: Rettec, 4. ed., v. 25, 2006, 529p.

RIBAS M.M.F. Comparação da estabilização da manipueira com calcário e hidróxido de sódio na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia e uso do biofertilizante. 94f. (Dissertação) Mestrado em Energia na Agricultura: Faculdade de ciências agrônômicas UNESP; 2003.

RIBAS, M.M.F.; BARANA, A.C. Start-up Adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.60, n.2, p.223-229, 2003.

RIBAS, M.M.F.; CEREDA, M.P. Comparação da estabilização da manipueira com calcário e hidróxido de sódio na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia. **Energia na Agricultura**, v.19, p.33-46, 2004.

RIBAS, M.M.F.; CUNHA, M.E.; CEREDA, M.P. Método de número mais provável para avaliação de grupos fisiológicos de microrganismos em digestão anaeróbia de água residuária de mandioca. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 5, n. 3, p.401-417, 2009.

RIBAS, M.M.F.; CEREDA, M.P.; VILLAS BÔAS, R.L. Use of Cassava Wastewater Treated Anaerobically with Alkaline Agents as Fertilizer for Maize (*Zea mays* L.) **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.53 n.1, p.55-62, 2010.

RODRIGUEZ, R.P. **Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas**. 2010. 198f. (Tese) Doutorado em Ciências. Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

SILVA, C.E.F.; ABUD, A.K.S. Acompanhamento do Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) na Biodigestão de Vinhaça e Utilização de seu Biofertilizante em Sementes de Feijão. **Scientia Plena**, v.10, n.7, 2014.

SILVA, W.T.L. da; NOVAES, A.P. de; KUROKI, V.; MARTELLI, L.F. de A.; MAGNONI JÚNIOR, L. Avaliação físico-química de efluente gerado em biodigestor anaeróbio para fins de avaliação de eficiência e aplicação como fertilizante agrícola. **Química Nova**, v.35, n.1, p.35-40, 2012.

STRANG, T.J.; WAREHAM, D.G. Phosphorus removal in a waste-stabilization pond containing limestone rock filters. **Journal of Environmental Engineering and Science**. v. 5, n. 6, p.447–457, 2006.

TORRES, D.G.B. **Meios-suporte no tratamento anaeróbio da manipueira**. (2009) 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2009.

TORRES, P.; RODRÍGUES, J.A.; URIBE, I.E. Tratamiento de aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca en filtro anaerobio: influencia del medio de soporte. **Scientia et Technica**, Pereira - Colombia, v.29, n.23, p.75-80, 2003.

WATTHIER, E. **Digestão Anaeróbia de Água Residuária de Fecularia em Reatores de Leito Fixo Utilizando Meio Suporte de Bambu e Anés de Poliuretano**. 2011. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação dos parâmetros pH, alcalinidade e acidez, referentes ao monitoramento do sistema de digestão anaeróbia, permitiram constatar que o emprego de pedras de calcário no tratamento da água residuária de fecularia apresenta como principal vantagem a rápida estabilização dos reatores perante os aumentos de carga orgânica volumétrica, exceto quando esses aumentos ocorrem a taxas muito superiores às anteriores.

As duas proporções de pedras de calcário utilizadas não representaram grandes diferenças nos parâmetros analisados nos dois reatores, o que leva a crer que o emprego da menor quantidade (relação massa de pedras:volume útil de reator de 1:4) seja a mais indicada por ocupar menor espaço interno no reator, pois a otimização do volume útil é um dos principais objetivos nas pesquisas com reatores anaeróbios.

Os valores de remoção de matéria orgânica e de sólidos bem como os valores de produção de biogás e metano registrados neste experimento foram considerados satisfatórios para o tratamento anaeróbio somente nas primeiras cargas orgânicas volumétricas aplicadas, em até 4,31 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A comparação dos resultados das maiores cargas orgânicas com os valores observados na literatura indicou estarem abaixo dos esperados. Tal fato é atribuído à instabilidade provocada na transição da terceira para a quarta carga.

Além dos parâmetros físico-químicos do biofertilizante analisado neste experimento, análises microbiológicas e toxicológicas devem ser realizadas no biofertilizante antes de ser aplicado no solo.

APÊNDICES

Apêndice A – Análise descritiva dos parâmetros por tratamento e no período de estabilização nos reatores A e B

Tabela 1 Número de observações (N), média (\bar{x}), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (c.v.) dos parâmetros no período de estabilização (Est: 1,92 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e nos tratamentos T1 a T6 (2,30; 3,01; 4,31; 5,69; 7,71 e 8,54 g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Parâmetro	Tratamento	Reator A				Reator B		
		N	\bar{x}	s	c.v.	\bar{x}	s	c.v.
pH	Est.	27	6,34	1,00	15,73	6,05	0,77	12,69
	T1	44	8,49	0,38	4,52	8,17	0,48	5,84
	T2	39	8,38	0,49	5,88	8,30	0,22	2,64
	T3	20	8,20	0,16	1,94	8,06	0,21	2,61
	T4	50	7,15	0,38	5,31	6,86	0,61	8,90
	T5	24	7,38	0,31	4,25	7,41	0,32	4,33
	T6	20	6,41	1,01	15,82	6,73	0,75	11,10
Alcalinidade Parcial	Est.	17	123,10	198,30	161,03	58,60	110,50	188,61
	T1	13	1018,80	224,00	21,98	895,10	286,50	32,00
	T2	11	1204,50	86,80	7,21	1193,00	188,80	15,83
	T3	6	1116,40	30,20	2,70	1115,30	75,20	6,74
	T4	16	509,10	213,40	41,92	350,30	221,50	63,25
	T5	7	626,30	145,30	23,19	587,10	151,00	25,72
	T6	5	293,00	328,00	111,99	228,00	224,00	98,00
Alcalinidade Intermediária	Est.	17	949,60	240,00	25,27	842,00	181,70	21,58
	T1	13	350,50	182,20	51,97	352,90	155,60	44,10
	T2	11	326,10	60,50	18,56	361,70	70,00	19,36
	T3	6	282,40	38,70	13,70	273,17	19,83	7,26
	T4	16	340,00	132,50	38,96	367,30	161,00	43,84
	T5	7	258,40	46,30	17,94	290,40	52,50	18,08
	T6	5	362,80	165,10	45,52	405,00	110,70	27,33
Alcalinidade Total	Est.	17	1072,70	288,60	26,90	900,50	208,00	23,10
	T1	13	1369,30	184,00	13,44	1248,00	199,60	15,99
	T2	11	1530,60	63,70	4,16	1554,70	143,00	9,20
	T3	6	1398,80	58,30	4,17	1388,50	66,10	4,76
	T4	16	849,10	179,60	21,15	717,60	173,80	24,21
	T5	7	884,60	142,80	16,15	877,40	148,50	16,93
	T6	5	655,70	179,50	27,38	633,40	165,60	26,15
Acidez Volátil	Est.	17	1178,10	327,80	27,83	1057,90	246,50	23,31
	T1	13	295,50	278,10	94,09	313,00	238,60	76,22
	T2	11	84,60	36,30	42,94	149,50	120,00	80,32
	T3	6	158,70	33,20	20,90	143,00	62,00	43,36
	T4	16	358,60	220,20	61,41	482,10	350,40	72,69
	T5	7	289,30	72,90	25,20	335,60	78,90	23,51
	T6	5	656,00	597,00	90,97	769,00	621,00	80,75

Parâmetro	Tratamento	N	Reator A			Reator B		
			\bar{x}	s	c.v.	\bar{x}	s	c.v.
Alcalinidade intermediária/ Alcalinidade parcial	Est.	7	5,61	4,49	80,08	16,08	21,84	135,80
	T1	13	0,41	0,39	95,58	0,511	0,45	88,73
	T2	11	0,27	0,07	23,83	0,318	0,12	37,04
	T3	6	0,25	0,03	12,61	0,25	0,03	12,55
	T4	16	1,14	1,54	135,53	0,87	0,58	66,46
	T5	7	0,44	0,19	41,95	0,53	0,17	31,91
	T6	4	3,09	3,73	120,68	2,55	2,45	96,13
Aidez volátil/ Alcalinidade total	Est.	17	1,21	0,59	48,78	1,25	0,45	36,44
	T1	13	0,22	0,21	95,67	0,275	0,24	86,81
	T2	11	0,06	0,02	44,60	0,10	0,09	91,86
	T3	6	0,11	0,02	19,75	0,10	0,05	46,72
	T4	16	0,45	0,33	71,98	0,72	0,59	81,94
	T5	7	0,34	0,13	37,66	0,39	0,10	25,20
	T6	5	1,15	1,10	92,43	1,29	1,01	78,27
Demanda Química de Oxigênio total	Est.	9	56,60	6,20	10,95	98,19	0,24	0,24
	T1	10	88,03	12,80	14,54	97,84	1,02	1,04
	T2	9	96,56	1,86	1,93	97,64	0,77	0,79
	T3	6	94,75	1,67	1,76	94,86	1,09	1,14
	T4	13	86,25	3,93	4,56	89,90	3,64	4,05
	T5	7	88,81	5,41	6,09	90,82	4,62	5,08
	T6	5	74,52	12,04	16,15	80,78	1,88	2,33
Demanda Química de Oxigênio filtrada	Est.	9	56,48	4,23	7,48	98,17	0,11	0,11
	T1	10	89,47	9,47	10,59	97,98	1,13	1,15
	T2	9	94,83	3,23	3,41	96,91	1,39	1,44
	T3	6	95,43	1,61	1,69	95,37	1,37	1,44
	T4	13	83,59	6,47	7,74	87,54	4,69	5,36
	T5	7	90,27	1,83	2,02	89,62	3,19	3,56
	T6	5	76,25	9,85	12,92	82,39	4,58	5,56
Produção de biogás	Est.	35	0,45	0,49	111,50	0,42	0,49	116,54
	T1	34	2,06	0,49	23,97	2,09	0,42	20,31
	T2	32	4,58	0,87	18,91	4,63	0,54	11,60
	T3	15	4,41	0,39	8,73	4,63	0,45	9,59
	T4	9	4,62	1,18	25,45	4,75	1,90	40,10
	T5	4	5,23	0,09	1,61	5,20	0,10	1,90
	T6	8	5,87	0,01	0,13	5,91	0,01	0,09
Produção de metano	T1	5	1,54	0,15	9,77	1,57	0,24	15,45
	T2	5	3,38	0,19	5,58	3,44	0,19	5,63
	T3	6	3,31	0,25	7,57	3,45	0,14	3,96
	T4	8	3,22	0,45	13,95	3,30	0,52	15,72
	T5	11	3,76	0,74	19,78	3,82	0,73	19,06
	T6	9	4,10	0,40	9,69	4,13	0,34	9,28

Parâmetro	Tratamento	N	Reator A			Reator B		
			\bar{x}	s	c.v.	\bar{x}	s	c.v.
Produção específica de biogás	Est.	7	0,12	0,13	107,24	0,12	0,12	100,53
	T1	6	0,33	0,02	5,99	0,32	0,05	14,33
	T2	7	0,48	0,01	2,84	0,49	0,04	7,58
	T3	4	0,31	0,02	5,39	0,37	0,01	1,58
	T4	5	0,22	0,05	24,31	0,21	0,13	61,52
	T5	4	0,24	0,01	4,38	0,24	0,01	5,64
	T6	4	0,29	0,05	17,25	0,28	0,03	10,84
Produção específica de metano	T1	3	0,22	0,01	3,87	0,22	0,03	11,46
	T2	4	0,26	0,08	32,34	0,29	0,03	10,12
	T3	4	0,25	0,03	10,49	0,24	0,03	12,13
	T4	4	0,20	0,03	13,10	0,21	0,03	13,37
	T5	5	0,16	0,01	7,21	0,18	0,00	2,03
	T6	4	0,17	0,02	9,65	0,18	0,03	15,48
Sólidos Totais	Est.	9	50,33	11,49	22,83	54,37	11,21	20,62
	T1	10	69,97	6,24	8,91	74,19	6,30	8,49
	T2	9	71,71	2,50	3,48	73,74	3,66	4,97
	T3	5	63,90	0,69	1,08	66,55	1,429	2,15
	T4	12	74,54	3,34	4,47	74,83	5,10	6,82
	T5	7	78,91	4,66	5,91	83,34	6,00	7,20
	T6	5	74,30	2,96	3,99	76,66	4,41	5,75
Sólidos Totais Fixos	Est.	9	-0,13	20,12	-14925,45	11,31	23,35	206,45
	T1	10	15,1	32,70	216,12	33,0	32,40	98,44
	T2	9	23,90	10,20	42,68	32,08	13,44	41,90
	T3	5	-61,15	16,21	-26,51	-60,48	12,68	-20,97
	T4	12	1,10	14,55	1324,98	8,48	19,08	224,87
	T5	7	79,34	15,66	19,74	89,03	12,58	14,13
	T6	5	62,14	9,65	15,53	65,96	13,76	20,86
Sólidos Totais voláteis	Est.	9	66,70	11,71	17,56	68,34	8,84	12,94
	T1	10	87,76	7,06	8,05	87,57	7,58	8,65
	T2	9	87,22	2,44	2,79	87,25	2,72	3,11
	T3	5	86,79	2,61	3,01	89,81	0,66	0,74
	T4	12	85,67	3,91	4,56	84,88	6,42	7,56
	T5	7	78,72	4,30	5,47	80,88	4,91	6,07
	T6	5	79,55	5,58	7,01	81,29	4,03	4,96
Íons Cálcio	Est.	5	711,20	163,90	23,04	661,00	169,40	25,62
	T1	6	582,00	343,00	58,89	403,20	163,50	40,56
	T2	6	443,40	98,60	22,23	478,40	38,20	7,99
	T3	4	282,80	70,30	24,85	267,30	44,20	16,55
	T4	8	229,80	75,20	32,73	184,30	39,50	21,41
	T5	5	338,70	95,90	28,33	258,40	99,40	38,48
	T6	4	200,10	78,40	39,19	260,10	90,20	34,70

Parâmetro	Tratamento	N	Reator A			Reator B		
			\bar{x}	s	c.v.	\bar{x}	s	c.v.
Íons Magnésio	Est.	5	123,09	13,34	10,84	107,7	46,9	43,59
	T1	6	114,90	26,8	23,33	84,75	11,24	13,26
	T2	6	78,99	15,69	19,86	71,57	7,19	10,05
	T3	4	83,83	14,27	17,02	67,30	25,3	37,62
	T4	8	61,04	13,96	22,87	50,23	19,26	38,35
	T5	5	52,76	9,40	17,81	48,54	10,10	20,81
	T6	4	40,59	3,26	8,03	44,05	14,56	33,05
Potássio	Est.	5	557,50	30,80	5,53	446,40	50,80	11,39
	T1	6	514,10	44,00	8,56	455,40	51,10	11,22
	T2	6	544,90	36,20	6,64	488,80	128,90	26,38
	T3	4	614,90	144,10	23,44	506,80	166,80	32,91
	T4	8	1022,00	737,00	72,06	892,00	674,00	75,60
	T5	5	1564,00	499,00	31,91	1305,00	636,00	48,76
	T6	4	599,10	133,10	22,21	613,00	211,00	34,43
Fósforo total	Est.	5	3,03	0,84	27,76	2,73	0,79	28,92
	T1	6	3,753	1,63	43,34	4,20	1,57	37,41
	T2	6	5,67	1,15	20,27	6,49	2,11	32,55
	T3	4	6,08	1,45	23,89	5,94	1,13	19,01
	T4	8	7,95	1,65	20,80	6,84	1,72	25,19
	T5	5	8,15	0,92	11,25	7,64	2,47	32,36
	T6	4	9,14	1,61	17,62	8,77	1,79	20,36
Nitrogênio Total Kjeldahl	Est.	5	199,20	61,50	30,86	186,20	24,10	12,95
	T1	6	99,05	8,22	8,30	120,75	15,91	13,18
	T2	6	118,53	18,07	15,24	139,80	32,80	23,49
	T3	4	129,85	19,44	14,97	129,00	20,00	15,52
	T4	8	101,20	46,20	45,59	102,50	56,70	55,32
	T5	5	98,80	24,00	24,24	86,40	25,40	29,38
	T6	4	96,90	35,50	36,65	93,40	51,20	54,82
Ácido láctico	Est.	5	273,00	573,00	210,25	247,00	443,00	178,96
	T1	6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	T2	6	4,71	11,53	244,95	0,00	0,00	0,00
	T3	4	0,00	0,00	0,00	24,30	68,80	282,84
	T4	8	5,43	15,36	282,84	0,00	0,00	0,00
	T5	5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	T6	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido acético	Est.	5	602,00	259,00	43,06	596,20	187,90	31,52
	T1	6	36,20	58,10	160,44	67,40	72,70	107,95
	T2	6	3,72	9,12	244,95	64,80	132,80	205,04
	T3	4	34,90	30,30	86,79	20,03	12,55	62,65
	T4	8	112,90	96,30	85,32	134,50	131,60	97,89
	T5	5	99,90	99,40	99,49	107,90	53,90	50,00
	T6	4	90,80	105,40	116,05	132,90	120,60	90,76

Parâmetro	Tratamento	N	Reator A			Reator B		
			\bar{x}	s	c.v	\bar{x}	s	c.v
Ácido propiônico	Est.	5	412,30	151,20	36,66	342,20	122,60	35,84
	T1	6	140,90	225,60	160,09	107,10	108,20	101,01
	T2	6	0,00	0,00	0,00	33,90	82,90	244,95
	T3	4	10,77	12,44	115,47	0,00	0,00	0,00
	T4	8	58,40	60,80	104,17	80,20	103,50	129,02
	T5	5	81,70	48,60	59,51	40,23	9,93	24,69
	T6	4	70,30	84,50	120,34	73,80	85,40	115,71
Ácido butírico	Est.	5	680,00	513,00	75,39	742,00	414,00	55,83
	T1	6	8,90	21,81	244,95	12,30	30,00	244,95
	T2	6	0,00	0,00	0,00	27,10	31,20	115,34
	T3	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	T4	8	50,50	77,00	152,66	62,00	80,10	129,24
	T5	5	55,50	70,3	126,73	133,90	184,10	137,45
	T6	4	118,90	141,40	118,89	119,60	162,10	135,58

Apêndice B – Análises de Variância referentes ao Artigo 1

Tabela 2 Análise de variância para as concentrações de cálcio nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	0,022	0,022	1,064	0,3197
Erro 1	14	0,029	0,020		
Cargas	5	1,317	0,263	7,856	0,0000*
Pedras*Cargas	5	0,107	0,021	0,638	0,6722
Erro 2	40	1,341	0,034		
Total	65	2,816			

Coeficiente de variação 1 = 5,80%

Coeficiente de variação 2 = 7,43%

Tabela 3 Análise de variância para as concentrações de magnésio nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	2249,568	2249,568	7,893	0,0139*
Erro 1	14	3990,339	285,024		
Cargas	5	23947,893	4789,579	19,857	0,0000*
Pedras*Cargas	5	1725,9936	345,199	1,431	0,2341
Erro 2	40	9648,012	241,2010		
Total	65	41560,806			

Coeficiente de variação 1 = 25,09%

Coeficiente de variação 2 = 23,08%

Tabela 4 Análise de variância para alcalinidade parcial nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	205254,485	205254,485	2,702	0,1107
Erro 1	30	2278757,076	75958,569		
Cargas	5	13061923,944	2612384,789	92,676	0,0000*
Pedras*Cargas	5	112688,339	22537,668	0,800	0,5536
Erro 2	74	2085939,406	28188,370		
Total	115	17744563,250			

Coeficiente de variação 1 = 35,72%

Coeficiente de variação 2 = 21,76%

Tabela 5 Análise de variância para alcalinidade intermediária nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	5,845	5,845	0,552	0,4635
Erro 1	30	3,1795	1,060		
Cargas	5	1,0165	2,032	1,943	0,0973
Pedras*Cargas	5	6,2595	1,252	0,120	0,9877
Erro 2	74	7,740	1,046		
Total	115	24,050			

Coeficiente de variação 1 = 80,04%

Coeficiente de variação 2 = 79,52%

Tabela 6 Análise de variância para alcalinidade total nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	114220,690	114220,690	1,781	0,1921
Erro 1	30	1924135,371	64137,846		
Cargas	5	12424194,875	2484838,975	272,631	0,0000*
Pedras*Cargas	5	124778,911	24955,782	2,738	0,0252
Erro 2	74	674457,844	9114,295		
Total	115	15261787,690			

Coeficiente de variação 1 = 22,86%

Coeficiente de variação 2 = 8,62%

Tabela 7 Análise de variância para acidez volátil nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	0,205	0,205	1,699	0,2023
Erro 1	30	3,616	0,121		
Cargas	5	5,916	1,183	20,093	0,0000*
Pedras*Cargas	5	0,149	0,029	0,495	0,7787
Erro 2	74	4,358	0,059		
Total	115	13,944			

Coeficiente de variação 1 = 14,72%

Coeficiente de variação 2 = 10,29%

Tabela 8 Análise de variância para relação AV/AT nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	0,220	0,220	2,222	0,1465
Erro 1	30	2,964	0,099		
Cargas	5	9,877	1,975	60,253	0,0000*
Pedras*Cargas	5	0,129	0,026	0,788	0,5616
Erro 2	74	2,426	0,033		
Total	115	15,616			

Coeficiente de variação 1 = 21,17%

Coeficiente de variação 2 = 12,19%

Tabela 9 Análise de variância para ácido láctico nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	228,929	228,929	0,587	0,4561
Erro 1	14	5455,701	389,693		
Cargas	5	2533,579	506,716	0,676	0,6443
Pedras*Cargas	5	1265,613	253,123	0,338	0,8871
Erro 2	40	29995,550	749,889		
Total	65	39479,372			

Coeficiente de variação 1 = 489,29%

Coeficiente de variação 2 = 678,74%

Tabela 10 Análise de variância para ácido acético nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	11583,680	11583,680	1,155	0,3006
Erro 1	14	140381,188	10027,228		
Cargas	5	100894,547	20178,909	2,612	0,0390
Pedras*Cargas	5	8510,117	1702,023	0,220	0,9517
Erro 2	40	309071,1617	7726,779		
Total	65	570440,694			

Coeficiente de variação 1 = 127,97%

Coeficiente de variação 2 = 112,34%

Tabela 11 Análise de variância para ácido propiônico nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	57,7176	57,716	0,006	0,9378
Erro 1	14	128085,163	9148,941		
Cargas	5	97784,763	19556,953	2,093	0,0864
Pedras*Cargas	5	13271,492	2654,298	0,284	0,9191
Erro 2	40	373809,183	9345,230		
Total	65	613008,319			

Coeficiente de variação 1 = 156,68%

Coeficiente de variação 2 = 158,35%

Tabela 12 Análise de variância para ácido butírico nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	6790,150	6790,150	0,756	0,3992
Erro 1	14	125707,316	8979,094		
Cargas	5	112913,394	22582,679	3,387	0,0121
Pedras*Cargas	5	11370,699	2274,140	0,341	0,8849
Erro 2	40	266676,077	6666,902		
Total	65	523457,637			

Coeficiente de variação 1 = 202,41%

Coeficiente de variação 2 = 174,41%

Apêndice C – Análises de Variância referentes ao Artigo 2

Tabela 13 Análise de variância para sólidos totais nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	150,350	150,350	8,847	0,0070*
Erro 1	22	373,891	16,995		
Cargas	5	1613,550	322,710	14,626	0,0000*
Pedras*Cargas	5	58,292	11,658	0,528	0,7539
Erro 2	62	1367,976	22,064		
Total	95	3564,059			

Coeficiente de variação 1 = 5,59%

Coeficiente de variação 2 = 6,36%

Tabela 14 Análise de variância para sólidos totais fixos nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	8529505,011	8529505,011	1,502	0,2333
Erro 1	22	124945814,301	5679355,196		
Cargas	5	545004642,038	109000928,408	94,039	0,0000*
Pedras*Cargas	5	5898203,530	1179640,706	1,018	0,4150
Erro 2	62	71864276,612	1159101,236		
Total	95	756242441,500			

Coeficiente de variação 1 = 95,74%

Coeficiente de variação 2 = 43,25%

Tabela 15 Análise de variância para sólidos totais voláteis nos efluentes dos reatores

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	8,097	8,097	0,198	0,6609
Erro 1	22	901,078	40,958		
Cargas	5	928,638	185,726	9,085	0,0000*
Pedras*Cargas	5	42,333	8,467	0,414	0,8371
Erro 2	62	1267,479	20,443		
Total	95	3147,625			

Coeficiente de variação 1 = 7,52%

Coeficiente de variação 2 = 5,31%

Tabela 16 Análise de variância para Demanda química de Oxigênio total

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	1,618	1,618	0,028	0,8685
Erro 1	24	1387,532	57,814		
Cargas	5	3522,144	704,429	15,631	0,0000*
Pedras*Cargas	5	84,181	16,836	0,374	0,8649
Erro 2	64	2884,156	45,065		
Total	99	7879,631			

Coeficiente de variação 1 = 8,59%

Coeficiente de variação 2 = 7,58%

Tabela 17 Análise de variância para Demanda química de Oxigênio filtrada

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	0,003	0,003	0,586	0,4515
Erro 1	24	0,133	0,006		
Cargas	5	0,995	0,199	138,924	0,0000*
Pedras*Cargas	5	0,011	0,002	1,535	0,1914
Erro 2	64	0,092	0,001		
Total	99	1,234			

Coeficiente de variação 1 = 5,68%

Coeficiente de variação 2 = 2,89%

Tabela 18 Análise de variância para produção de biogás

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	0,007	0,007	0,307	0,5813
Erro 1	66	1,606	0,024		
Cargas	5	6,341	1,268	249,174	0,0000*
Pedras*Cargas	5	0,004	0,001	0,171	0,9731
Erro 2	126	0,641	0,005		
Total	203	8,599			

Coeficiente de variação 1 = 28,80%

Coeficiente de variação 2 = 13,03%

Tabela 19 Análise de variância para produção de metano

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	0,096	0,096	0,153	0,6994
Erro 1	20	12,456	0,623		
Cargas	5	46,779	9,356	102,074	0,0000*
Pedras*Cargas	5	0,026	0,005	0,056	0,9979
Erro 2	56	5,133	0,092		
Total	87	64,490			

Coeficiente de variação 1 = 23,17%

Coeficiente de variação 2 = 8,89%

Tabela 20 Análise de variância para produção específica de metano

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Pedras	1	0,001	0,001	2,493	0,1530
Erro 1	8	0,004	0,001		
Cargas	5	0,075	0,015	11,571	0,0000*
Pedras*Cargas	5	0,002	0,000	0,374	0,8621
Erro 2	28	0,036	0,001		
Total	47	0,118			

Coeficiente de variação 1 = 10,72%

Coeficiente de variação 2 = 16,84%