

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

TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA EM REATOR ANAERÓBIO
COM LEITO FIXO DE PEDRAS DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO

DENISE PALMA

CASCAVEL – Paraná – Brasil

2012

Denise Palma

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA EM REATOR
ANAERÓBIO COM LEITO FIXO DE PEDRAS DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO**

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

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Damasceno Gomes
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Marney Pascoli Cereda

CASCADEL - Paraná – Brasil

Fevereiro – 2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central do Campus de Cascavel – Unioeste
Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

P196t Palma, Denise
Tratamento de água residuária de fecularia em reator anaeróbio com
leito fixo de pedras de calcário dolomítico. / Denise Palma — Cascavel,
PR: UNIOESTE, 2012.
75 f.; 30 cm.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Damasceno Gomes
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marney Pascoli Cereda
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do
Paraná.
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola,
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.
Bibliografia.

1. Manipueira. 2. Água residuária – Tratamento - Alcalinidade. 3.
Carga orgânica. 4. Biogás. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
II. Título.

CDD 21. ed. 628.74

Denise Palma

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA EM REATOR ANAERÓBIO
COM LEITO FIXO DE PEDRAS DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO**

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

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Damasceno Gomes
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Marney Pascoli Cereda
Centro de Tecnologia para o Agronegócio, UCDB

Dissertação para aprovação pela seguinte banca examinadora:

Banca 1: Prof^a. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE

Banca 2: Prof^a. Dra. Ana Claudia Barana
Departamento de Engenharia de Alimentos, UEPG

CASCADEL - Paraná - Brasil

Fevereiro - 2012

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 fevereiro de 2010 ingressou no Mestrado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

*“Nunca cessaremos de explorar
E o fim de toda nossa exploração
Será chegar onde começamos
E conhecer o lugar pela primeira vez”
T.S.Elliot, poema Little Gidding*

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Danúncio Carlos Palma e Cecília Piana Palma;

Aos meus irmãos Fernando e Gilberto Palma;

A minha cunhada Francieli;

Ao meu sobrinho Cristofer;

A minha amiga Dedé.

AGRADECIMENTOS

À Profª Simone Damasceno Gomes, pela oportunidade, orientação, dedicação e gentileza;

À Profª Marney Pascoli Cereda, pela co-orientação, oportunidade de estágio e dedicação;

À Profª Silvia Coelho e aos professores Décio Lopes Cardoso e Jorge Ademir Medeiros, por serem muito prestativos sempre que procurados;

À Priscila Grutzmacher, por me apresentar o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e pela indubitável amizade;

Ao Prof. Silvio César Sampaio, pela oportunidade inicial no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola;

Ao Edison da Cunha, técnico do Laboratório de Saneamento, por estar sempre disposto a ajudar, pelo bom humor e pela amizade;

Às professoras Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa e Maria Hermínia Ferreira Tavares, pelos esclarecimentos e conselhos no Exame de Qualificação;

Às professoras Maria Hermínia Ferreira Tavares e Ana Cláudia Barana, por comporem, juntamente com a professora e orientadora Simone Damasceno Gomes, a excelente banca que em muito colaborou com este trabalho;

Aos colegas e amigos Douglas, Michael, Donizete, Jian, Ana Maria (amiga do coração), Adriana, Eliane, Carla, Francielly, Jefferson, Fábio, Cláudia, Décio, Leocir, Denise, Larissa, Shaiane, Cristiane e Wagner, que me ajudaram compartilhando o conhecimento teórico e na prática durante o experimento, além de ofertarem a maravilhosa companhia e amizade;

À Julia P. Fernandes, bolsista de Iniciação Científica, que, sempre disposta, auxiliou nas análises químicas durante o experimento;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, pela atenção e solicitude;

À fecularia Zadimel, pelo fornecimento da água residuária e à Indústria Calponta, pelo fornecimento das pedras de calcário;

À UNIOESTE e ao PGEAGRI, pela oportunidade de crescimento;

À CAPES, pela concessão da bolsa.

RESUMO

TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE FECULARIA EM REATOR ANAERÓBIO CONTENDO PEDRAS DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO

O processamento da mandioca para produção de fécula ou farinha gera água residuária (manipueira) caracterizada pela elevada carga orgânica e presença de compostos tóxicos, causadores de degradação ambiental. No Oeste do Paraná, a concentração de fecularias e a geração do resíduo são motivo de preocupação quanto ao tratamento e descarte apropriados. Os reatores anaeróbios são uma alternativa eficaz e econômica de tratamento para a manipueira, que é um resíduo de fácil degradação biológica. Contudo, a digestão anaeróbia exige monitoramento das condições operacionais, dentre as quais, a estabilidade da relação acidez volátil/alcalinidade total. Geralmente, quando essa relação torna-se elevada a ponto de inviabilizar o processo de conversão dos compostos químicos em biogás, são utilizadas substâncias capazes de fornecer alcalinidade ao meio. A utilização de pedras de calcário dolomítico em reator anaeróbio para tratamento da manipueira foi o objetivo geral deste trabalho, cujos objetivos específicos foram avaliar a eficiência do calcário como agente alcalinizante, a eficiência do sistema quanto à remoção de matéria orgânica, a remoção de sólidos e produção de biogás e a potencialidade do uso do efluente do reator como biofertilizante. Foi utilizado reator anaeróbio horizontal com relação largura: comprimento de 1:6, volume total de 15,9 L e volume útil de 7,95 L. O reator continha cinco pontos de coleta de amostras, distribuídos ao longo do perfil, cujo ponto central servia como saída do biogás produzido. O biogás era armazenado em dois gasômetros do tipo cúpula flutuante. Esses, por sua vez, possuíam termômetros acoplados bem como manômetros e válvulas para liberação diária do biogás. O reator foi mantido em banho-maria à temperatura de aproximadamente 27 °C. O inóculo utilizado era o lodo proveniente de um reator semelhante utilizado para tratamento de manipueira. As pedras de calcário continham 27,33% de CaO e 22,97% de MgO e foram padronizadas quanto à granulometria, portanto, foram utilizadas pedras de tamanho entre 24,5 e 38,1 mm. A relação massa de pedras/volume de manipueira foi de 50%. O abastecimento do reator deu-se de forma sequencial, com o volume de manipueira distribuído ao longo do dia por bomba peristáltica ligada a um temporizador. As cargas orgânicas utilizadas foram estimadas com base na concentração de carga orgânica da manipueira bruta, por meio da Demanda Química de Oxigênio. Foram aplicadas as cargas de 1,23, 1,54, 1,84, 2,45, 3,40, 4,96, 6,01, 8,11, 10,14, 12,39, 14,79 e 16,43 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com os respectivos tempos de detenção hidráulica: 10, 7,99, 6,65, 5,0, 4,42, 1,69, 1,39, 2,21, 1,77, 1,45, 0,88 e 0,80 dias. As concentrações do íon Ca²⁺ aumentaram no efluente do reator, enquanto as concentrações do íon Mg²⁺ diminuíram. As médias de pH, AT, AV e AV/AT foram 6,69, 882,54 mg CaCO₃ L⁻¹, 221,55 mg CH₃COOH L⁻¹ e 0,22, respectivamente. Foi detectada presença de AGV no efluente do reator. As remoções de ST, STF, STV e DQO foram de 84,01, 35,98, 93,43 e 86,88%, respectivamente, e a média de produção específica de biogás foi 0,12 L biogás g DQO_{removida}⁻¹. O efluente do reator apresentou médias gerais de concentrações de N, P e K iguais a 162,24, 14,82 e 520,29 mg L⁻¹. Conclui-se que o sistema operou dentro das condições ótimas para a atividade das bactérias metanogênicas, porém, a produção específica de biogás ficou abaixo da esperada. As remoções de sólidos e matéria orgânica foram satisfatórias tratando-se de tratamento anaeróbio e o efluente pode servir como biofertilizante.

Palavras-Chave: manipueira, alcalinidade, carga orgânica, biogás

ABSTRACT

STARCH WASTEWATER TREATMENT IN ANAEROBIC REACTOR CONTAINING DOLOMITIC LIMESTONE

The cassava processing for starch or flour production generates some wastewater (manipueira) with high organic load and toxic compounds, which cause environmental degradation. In the western Paraná region, there are several starch factories, so its waste generation is a concern for the correct treatment and disposal. Thus, anaerobic reactors are a cost-effective option to treat manipueira since its waste has an easy biological degradation. However, anaerobic digestion requires the monitoring of management conditions as the steady ratio of volatile acidity/total alkalinity. Usually, when this ratio becomes high enough and makes impossible the conversion process of chemical compounds in biogas, substances that provide alkalinity to the medium are used. The utilization of lime stone in manipueira anaerobic treatment was the aim of this trial, whose specific goals were to evaluate the limestone efficiency as alkalizing agent, the efficiency system on organic matter removal, solids removal and biogas production and the potential use of the reactor effluent as a biofertilizer. An anaerobic horizontal reactor was used with the following measures: length:width ratio 1:6; 15.9 L total volume and 7.95 L net volume. The studied reactor had five sampling points, distributed along its form, whose main point was used as an output for the produced biogas. Biogas was stored in two gasometers of floating dome type. These ones, in turn, had coupled thermometers, pressure gauges and valves to release the daily biogas. The reactor was kept under water bath at nearly 27 °C. The inoculum was sludge that came from a similar reactor used for manipueira treatment. The limestone contained 27.33% CaO and 22.97% MgO that were standardized according to the size, so the used limestone ranged from 24.5 to 38.1 mm. The mass of stones / manipueira volume ratio was 50%. The reactor supplying occurred under sequence and manipueira volume was distributed throughout the day by a peristaltic pump connected to a timer. The organic loads were estimated based on organic load concentration of gross manipueira, according to the Chemical Oxygen Demand value. The applied organic loads were: 1.23, 1.54, 1.84, 2.45, 3.40, 4.96, 6.01, 8.11, 10.14, 12.39, 14.79 and 16,43 g COD L⁻¹ d⁻¹, with their respective hydraulic retention times: 10, 7.99, 6.65, 5.0, 4.42, 1.69, 1.39, 2.21, 1, 77, 1.45, 0.88 and 0.80 days. The Ca²⁺ ion concentrations in the reactor effluent increased while Mg²⁺ ion concentrations decreased. TA, pH, VA and VA/TA averages were 6.69, 882.54 mg CaCO₃ L⁻¹, 221.55 mg CH₃COOH L⁻¹ and 0.22, respectively. VFA was detected in the reactor effluent. TS, FTS, VTS and COD removals were 84.01, 35.98, 93.43 and 86.88%, respectively, and the average of specific biogas production was 0.12 L biogas g COD_{removed}⁻¹. The reactor effluent showed higher overall averages of N, P and K concentrations as 162.24, 14.82 and 520.29 mg L⁻¹. At last, it can be concluded that the system operated under optimal conditions for methanogenic bacteria activity, however, the specific biogas production was lower than expected. The solids and organic matter removals were satisfactory according to an anaerobic treatment and the effluent can be used as biofertilizer.

Keywords: cassava wastewater, alkalinity, organic load, biogas

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE FIGURAS	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 PRODUÇÃO DE MANDIOCA	4
3.2 MANIPUEIRA.....	4
3.3 PASSIVO AMBIENTAL	6
3.5 AGENTES ALCALINIZANTES	12
3.6 CALCÁRIO DOLOMÍTICO	12
4 MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO	16
4.2 SUBSTRATO	16
4.3 AGENTE ALCALINIZANTE	18
4.4 INÓCULO.....	19
4.5 REATOR E GASÔMETRO	20
4.6 ABASTECIMENTO DO REATOR	21
4.7 PARÂMETROS ANALISADOS NO EFLUENTE DO REATOR E PRODUÇÃO DE BIOGÁS..	22
4.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 EFEITOS DOS ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO SOBRE A ESTABILIDADE DO SISTEMA EM TERMOS DE ACIDEZ E ALCALINIDADE	24
5.1.1 Concentrações dos íons cálcio e magnésio.....	24
5.1.2 Condutividade elétrica, pH, alcalinidades parcial, intermediária e total, acidez volátil e relação acidez volátil/alcalinidade total.....	28
5.1.3 Concentrações de ácidos graxos voláteis.....	36
5.2 EFICIÊNCIA DO SISTEMA QUANTO À REMOÇÃO DE SÓLIDOS, REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E PRODUÇÃO DE BIOGÁS	39
5.2.1 Remoção de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis.....	39
5.2.2 Remoção de matéria orgânica.....	40

5.2.3	Produção de biogás	44
5.3	POTENCIAL DO EFLUENTE COMO BIOFERTILIZANTE.....	46
5.3.1	Concentrações de nitrogênio total, fósforo e potássio no efluente do reator.....	46
6	CONCLUSÕES.....	50
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
	REFERÊNCIAS.....	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	CARACTERIZAÇÃO DOS LOTES DE MANIPUEIRA (M1, M2, M3, M4 E M5)	17
TABELA 2	CARACTERIZAÇÃO DAS PEDRAS DE CALCÁRIO.....	18
TABELA 3	CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO.....	20
TABELA 4	CARGAS ORGÂNICAS (C) E RESPECTIVOS TEMPOS DE DETENÇÃO HIDRÁULICA (TDH) APLICADOS NO REATOR EM FUNÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DA MANIPUEIRA ($DQO_{MANIPUEIRA}$).....	22
TABELA 5	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO NO EFLUENTE DO REATOR.....	24
TABELA 6	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE MAGNÉSIO NO EFLUENTE DO REATOR.....	24
TABELA 7	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS REMOÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE MAGNÉSIO	25
TABELA 8	MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO ($[Ca^{2+}]$) E Mg^{2+} ($[Mg^{2+}]$) E DOS AUMENTOS DE CÁLCIO ($Ca^{2+}_{AUMENTO}$) E REMOÇÕES DE MAGNÉSIO ($Mg^{2+}_{REMOÇÃO}$) NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS E COMPARAÇÕES DE MÉDIAS POR TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE PARA OS PARÂMETROS ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS.....	25
TABELA 9	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NO EFLUENTE DO REATOR	28
TABELA 10	MÉDIAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (CE) E DE PH NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS E COMPARAÇÕES DE MÉDIAS POR TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE PARA A CE	29
TABELA 11	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A ALCALINIDADE PARCIAL NO EFLUENTE DO REATOR	30
TABELA 12	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA NO EFLUENTE DO REATOR.....	30
TABELA 13	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A ALCALINIDADE TOTAL NO EFLUENTE DO REATOR	30
TABELA 14	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A ACIDEZ VOLÁTIL NO EFLUENTE DO REATOR	31
TABELA 15	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A RELAÇÃO AV/AT NO EFLUENTE DO REATOR.....	31
TABELA 16	MÉDIAS REFERENTES À ALCALINIDADE PARCIAL (AP), ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA (AI) E ALCALINIDADE TOTAL (AT) NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS E COMPARAÇÕES DE MÉDIAS PELO TESTE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE.....	31
TABELA 17	MÉDIAS REFERENTES À ACIDEZ VOLÁTIL (AV) E RELAÇÃO ACIDEZ VOLÁTIL/ALCALINIDADE TOTAL (AV/AT) NO EFLUENTE DO REATOR	

	CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS E DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PELO TESTE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE PARA A RELAÇÃO AV/AT	34
TABELA 18	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO LÁTICO NO EFLUENTE DO REATOR.....	36
TABELA 19	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO ACÉTICO NO EFLUENTE	36
TABELA 20	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO PROPIÔNICO NO EFLUENTE.....	36
TABELA 21	MÉDIAS REFERENTES ÀS CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS LÁTICO, ACÉTICO E PROPIÔNICO NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS	37
TABELA 22	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS NO EFLUENTE DO REATOR	39
TABELA 23	MÉDIAS REFERENTES ÀS REMOÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS (ST), SÓLIDOS TOTAIS FIXOS (STF) E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (STV) NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS E COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PELO TESTE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE PARA STV	39
TABELA 24	MÉDIAS, DESVIOS PADRÃO (DESV. PADR.), VARIÂNCIAS (VAR.) E COEFICIENTES DE VARIAÇÃO (COEF. VAR.) REFERENTES ÀS REMOÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS	41
TABELA 25	MÉDIAS DE DQO AFLUENTE E DQO EFLUENTE DO REATOR, CORRESPONDENTES ÀS CARGAS APLICADAS.....	44
TABELA 26	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A PRODUÇÃO BRUTA DE BIOGÁS	44
TABELA 27	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE BIOGÁS	45
TABELA 28	MÉDIAS REFERENTES ÀS PRODUÇÕES BRUTA E ESPECÍFICA DE BIOGÁS NO EFLUENTE DO REATOR, CORRESPONDENTES ÀS CARGAS APLICADAS E COMPARAÇÕES DE MÉDIAS PELO TESTE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE	45
TABELA 29	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL NO EFLUENTE DO REATOR.....	46
TABELA 30	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE FÓSFORO TOTAL NO EFLUENTE DO REATOR.....	46
TABELA 31	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS REMOÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL NO EFLUENTE DO REATOR.....	47
TABELA 32	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS REMOÇÕES DE FÓSFORO TOTAL NO EFLUENTE DO REATOR.....	47
TABELA 33	MÉDIAS REFERENTES ÀS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL, FÓSFORO TOTAL E POTÁSSIO NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS E A COMPARAÇÃO DE MÉDIAS PELO TESTE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE PARA AS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL	47

TABELA 34 MÉDIAS REFERENTES ÀS PORCENTAGENS DE REMOÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL ($NTK_{REMOÇÃO}$) E FÓSFORO TOTAL ($PT_{REMOÇÃO}$) E AUMENTO NAS CONCENTRAÇÕES DE POTÁSSIO ($K_{AUMENTO}$) NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS E COMPARAÇÕES DE MÉDIAS PELO TESTE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE PARA AS PORCENTAGENS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL E FÓSFORO TOTAL.....	48
---	----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	VISTA AÉREA DA FECULARIA ZADIMEL.....	16
FIGURA 2	PROCESSO DE PADRONIZAÇÃO DAS PEDRAS DE CALCÁRIO (FIGURA 2A), ACONDICIONAMENTO EM REDES (FIGURA 2B) E NO INTERIOR DO REATOR (FIGURA 2C).....	19
FIGURA 3	ASPECTO DO INÓCULO UTILIZADO NO EXPERIMENTO.	19
FIGURA 4	DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA COMPLETO.	21
FIGURA 5	REATOR (FIGURA 5A) E GASÔMETRO (FIGURA 5B).....	21
FIGURA 6	CONCENTRAÇÕES DO ÍON CÁLCIO AO LONGO DO TEMPO DE EXPERIMENTO.....	27
FIGURA 7	CONCENTRAÇÕES DO ÍON MAGNÉSIO AO LONGO DO TEMPO DE EXPERIMENTO.	27
FIGURA 8	ALCALINIDADE PARCIAL (AP), ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA (AI), ALCALINIDADE TOTAL (AT) E CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS CÁLCIO (Ca^{2+}) E MAGNÉSIO (Mg^{2+}) NO EFLUENTE DO REATOR EM RELAÇÃO ÀS CARGAS APLICADAS	33
FIGURA 9	ALCALINIDADE TOTAL (AT), ACIDEZ VOLÁTIL (AV) E RELAÇÃO ACIDEZ VOLÁTIL/ALCALINIDADE TOTAL (AV/AT) NO EFLUENTE DO REATOR EM RELAÇÃO ÀS CARGAS APLICADAS.....	35
FIGURA 10	ACIDEZ VOLÁTIL (AV) E CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS LÁTICO (AC. L), ACÉTICO (AC. A) E PROPIONICO (AC. P) NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS.....	38
FIGURA 11	REMOÇÃO DE DQO BRUTA E DQO SOLÚVEL NO EFLUENTE DO REATOR CORRESPONDENTE ÀS CARGAS APLICADAS.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS

AI	Alcalinidade intermediária
AP	Alcalinidade parcial
AT	Alcalinidade total
AV	Acidez volátil
AV/AT	Relação acidez volátil <i>versus</i> alcalinidade total
Ac. A	Ácido acético
Ac. B	Ácido butírico
Ac. L	Ácido láctico
Ac. P	Ácido propiônico
AGV	Ácidos graxos voláteis
CE	Condutividade elétrica
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
dS m⁻¹	DeciSiemens por metro
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
Mg L⁻¹	Miligramas por litro
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
pH	Potencial hidrogeniônico
PT	Fósforo total
SSS	Sólidos suspensos sedimentáveis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica

1 INTRODUÇÃO

A mandioca, alimento para milhares de pessoas em todo o Planeta, é um dos produtos de maior valor econômico para a Região Oeste do Paraná, onde grande parte da produção é destinada à industrialização para obtenção de fécula, parte desta consumida no País, parte exportada.

O processamento industrial da mandioca para produção de fécula gera um resíduo líquido proveniente da lavagem das raízes e prensagem da massa da mandioca ralada, denominado manipueira, cuja caracterização físico-química varia quanto à carga orgânica e ao potencial tóxico, dependendo da forma de processamento das raízes.

A elevada carga orgânica e a toxicidade, devido aos compostos cianogênicos, conferem à manipueira alto potencial de poluição ambiental. No Paraná, particularmente na Região Oeste, a alta concentração de fecularias pode representar risco ambiental, caso a manipueira não seja devidamente tratada e destinada.

Para o tratamento da manipueira, uma opção interessante é o uso de reatores anaeróbios, pela sua eficiência no tratamento de efluentes facilmente degradáveis e pela produção de biogás, que pode ser convertido em energia para utilização na própria indústria de processamento de mandioca.

A eficiência dos processos de digestão anaeróbia depende de diversos fatores, dentre eles, pH, temperatura, concentração de matéria orgânica, concentração de compostos tóxicos e composição do efluente, dentre outros.

O controle do pH do material a ser digerido é fundamental na fase de partida do reator, pois quedas de pH a valores inferiores a 6,8, embora favoreçam a atividade das bactérias acidogênicas, prejudicam as metanogênicas e, conseqüentemente, a geração de biogás. A queda no pH do meio ocorre quando há aumento da concentração de ácidos voláteis no material em digestão e que não são transformados em metano. Tal fato é resultado de condições de instabilidade do reator quando a alcalinidade do sistema não é suficientemente elevada. Assim, a neutralização dos ácidos voláteis produzidos na fase acidogênica é necessária para a estabilidade do sistema.

A alcalinidade é um parâmetro de controle que permite corrigir o problema de acidez antes que o pH seja afetado de maneira significativa, pois, caso haja qualquer alteração na alcalinidade, torna-se possível prever acúmulo de ácidos no reator.

A alcalinidade do sistema de digestão anaeróbia é mantida pelo acréscimo de substâncias neutralizantes na fase acidogênica, dentre essas a cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a cal virgem (CaO), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), o hidróxido de sódio (NaOH) e o bicarbonato de amônia (NH_4HCO_3). No entanto, algumas

substâncias como o hidróxido de cálcio e o hidróxido de sódio podem causar problemas à biodigestão, dependendo das quantidades utilizadas ou serem de custo elevado.

O conhecimento de técnicas de manutenção da alcalinidade em reatores anaeróbios é importante no aprimoramento dos sistemas e na economia em relação ao tipo de agente alcalinizante utilizado, concomitantemente à eficiência do sistema quanto à obtenção de altos rendimentos de biogás e significativas taxas de redução de carbono orgânico.

A utilização de calcário dolomítico para a estabilização da manipueira em sistemas de reatores anaeróbios apresenta-se como alternativa para manter a alcalinidade do sistema sem, no entanto, causar grandes problemas. Até o momento, estudos mostram que a utilização de calcário dolomítico no tratamento anaeróbio de manipueira fornece alcalinidade bicarbonato ao sistema e que esse material é eficiente em estabilizar a manipueira na fase acidogênica, pois mantém uma relação acidez volátil/alcalinidade total inferior à obtida ao utilizar hidróxido de sódio. Esta alternativa tem sido pouco estudada, logo, justifica o desenvolvimento de novas pesquisas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho da biodigestão anaeróbia da manipueira em reator contendo pedras de calcário dolomítico.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a eficiência do calcário dolomítico como estabilizador do pH da manipueira;

Avaliar a eficiência do sistema quanto à remoção de carga orgânica, remoção de sólidos totais, totais voláteis e totais fixos e produção de biogás em função das cargas orgânicas aplicadas;

Avaliar o potencial da manipueira tratada para ser utilizada como biofertilizante;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* CRANTZ), da família das Euforbiáceas, é produzida em todo o território brasileiro. Ela é originária do Brasil, região amazônica, e constitui em alimento energético para mais de 400 milhões de pessoas no Planeta, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada por pequenos agricultores, em áreas reduzidas e com baixa produtividade (CHISTÉ & COHEN, 2006).

Os maiores produtores e consumidores mundiais de mandioca são a África, a Ásia e a América Latina (COLIN et al., 2006). Na América Latina, o maior produtor de mandioca é o Brasil, com a produção concentrada na Região Sul, em que grande parte da mandioca é destinada à produção de fécula. Ademais o Brasil é um dos maiores consumidores de fécula de mandioca do Planeta (FAO, 2004). O Paraná, com fecularias concentradas nas Regiões Nordeste e Oeste, é o maior produtor de fécula do País e foi responsável, em 2010, por 74,6% da produção nacional, com 404,26 mil toneladas (CEPEA/ESALQ/USP, 2011).

A fécula de mandioca é obtida por processo de extração aquosa da massa ralada de mandioca e é composta por 15% de umidade, 3% de acidez, 1,5% de cinzas e entre 70 e 75% de amido, dependendo do tipo de mandioca (FUKUDA et al., 2006).

A fécula desencadeou profundas alterações no ambiente competitivo no Paraná, pois a mesma é utilizada em uma série de produtos, tanto na alimentação humana, na forma de farinhas ou como componente de produtos embutidos e como matéria-prima em uma série de produtos não alimentares presentes nas áreas de embalagens, colas, mineração, produtos têxteis e farmacêuticos (SOUZA et al., 2005), além de servir como matéria-prima alternativa para obtenção de álcool combustível (FURTADO et al., 2007).

3.2 Manipueira

O processamento da mandioca para fabricação da farinha ou para a extração e purificação da fécula gera um resíduo líquido denominado manipueira que exige diferentes disposições e tratamentos de acordo com o nível tecnológico e econômico de cada empresa (CAMILI & CABELLO, 2008).

A caracterização físico-química da manipueira varia quanto à carga orgânica e potencial tóxico, dependendo da forma de produção e processamento das raízes. A elevada carga orgânica deve-se à presença de açúcares solúveis, mucopolissacarídeos e proteínas, todavia a toxicidade advém de derivados cianogênicos, principalmente a linamarina (BARANA & CEREDA, 2000). A manipueira é também composta de nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, zinco, manganês, ferro e sódio (DAMASCENO et al., 2003).

Chisté et al. (2005) encontraram concentração de cianeto 39,71% menor na massa da mandioca prensada do que no material antes da prensagem, indicando que a linamarina, solúvel em água e o ácido cianídrico (HCN) são, em sua maioria, arrastados na manipueira durante o processamento da mandioca. Desse modo, embora as pesquisas concentrem-se em redução de carga orgânica da manipueira, a preocupação com o HCN não deve ser menos significativa.

O Paraná, particularmente a Região Oeste, tem enfrentado problemas ambientais devido à concentração de feculárias, cujos efluentes podem apresentar carga orgânica de Carbono Orgânico Total (COT) em torno de 2604 mg L^{-1} , Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) de 11484 mg L^{-1} e pH de 6,18 (FEIDEN & CEREDA, 2003). A DQO da água residuária de fecularia pode variar de 13500 a 25000 mg L^{-1} e o pH de 3,8 a 4,5 (KUCZMAN et al., 2008). Esta variação de pH encontrada por diferentes pesquisadores, bem como de DQO em manipueira de diferentes indústrias, se dá pela forma de processamento da mandioca, que ocorre por modificações nas etapas do processo bem como pelo tipo de mandioca utilizada, com diferentes composições genéticas, ou conforme a localização, tipo de solo e técnicas de cultivo.

A disposição da manipueira sem tratamento prévio no solo pode alterar as características desse, principalmente o equilíbrio iônico, além de acarretar prejuízo à vida microbiana do solo por possuir altos valores de DQO no efluente na forma bruta (SILVA et al., 2003 a) e causar contaminação de águas subterrâneas em termos de concentração de DQO, DBO, fósforo total, nitrogênio, sólidos totais e sólidos sedimentáveis (CARDOSO, 2005).

Consta na Resolução CEMA 070/09 (2009) que as cargas máximas de DQO e cianeto (CN^-) em efluentes de lavagem de mandioca que podem ser lançados em corpos d'água no Paraná sejam de 350 mg L^{-1} e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

O processo anaeróbico é especialmente efetivo no tratamento de manipueira em razão das bactérias anaeróbias possuírem metabolismo resistente ao cianeto (CEREDA et al., 1990). Foram constatadas remoções de cianeto na ordem de 88% em reator acidogênico (FERNANDES JUNIOR, 1995) e de 55 a 65% em reator metanogênico (OLIVEIRA, 2003).

Assim, para atingir tais condições, a manipueira exige tratamento antes de ser lançada em corpos receptores ou ser utilizada como biofertilizante.

Além da utilidade como biofertilizante, a manipueira pode servir como substrato para a produção de biocombustíveis (KAMARAJ et al., 2006; MULYANTO & TITIRESMI, 2000).

3.3 Passivo ambiental

A preocupação com os problemas ambientais relativos à contaminação de águas superficiais e subterrâneas, solos e ar, oriundos do descarte de águas residuárias e resíduos sólidos de agroindústrias no ambiente ou seu uso em fertirrigação, é enfatizada em diversas pesquisas em todo o Planeta, inclusive no Brasil. Na Região Sul do País, a maior preocupação é com os resíduos da suinocultura, da avicultura e do processamento industrial da mandioca, essa última mais especificamente na região Oeste do Paraná.

Devido à sua composição, a manipueira é uma potencial causadora de poluição ambiental, pois um valor elevado de Demanda Bioquímica de Oxigênio em corpos d'água pode provocar a morte de peixes e outras formas de vida aquática, pode indicar um incremento da microflora presente e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis na água. O pH exerce influência direta sobre os ecossistemas aquáticos naturais devido aos seus efeitos sobre a fisiologia das espécies, além de contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados e exercer efeitos sobre as solubilidade de nutrientes.

A alta concentração de matéria orgânica na água, quando em decomposição, libera gases carbônico, sulfídrico e amoníaco, o que torna o pH mais ácido e muitas vezes inadequado para a manutenção do equilíbrio no ecossistema. Substâncias vegetais em degradação causam alterações de cor, turbidez, acidez, odor e sabor na água (CETESB, 2010). Além disso, íons cianetos presentes na água são causadores de danos aos animais superiores (combinação com a hemoglobina por afinidade ao ferro) e 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).

A aplicação de manipueira no solo pode ser prejudicial às águas subterrâneas. Valores de pH, DQO, DBO, fósforo total, nitrogênio e sólidos totais foram superiores em três poços de monitoramento (localizados em área de cultivo de milho sob irrigação com manipueira diluída nas condições de 0,48 m³ de manipueira por metro quadrado de solo) em relação ao poço testemunha. Na segunda amostragem, também os valores de sólidos

sedimentáveis foram superiores em um dos poços em relação à testemunha. Os valores indicam contaminação da água subterrânea nas condições empregadas no estudo (CARDOSO, 2005).

A média das concentrações de nitrato no efluente maturado de fecularia durante três anos de estudos foi de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto na água, a um metro de profundidade do solo, na área atingida pelo sistema de aspersão com esse tipo de água residuária, era de $1,92 \text{ mg L}^{-1}$. A média dos valores de pH diminuiu de 7,13 para 6,98, considerando-se os mesmos pontos de análise, atendendo às exigências até mesmo para as águas de classe 1, com base na classificação da Resolução CONAMA nº 357/2005, cuja condição é estar no intervalo entre 6,0 e 9,0.

Não foram detectados aumentos nas concentrações de sódio, cianeto, metais, sulfato, potássio e nitrogênio amoniacal (SILVA et al., 2003 b). No entanto, caso a fertirrigação tivesse sido realizada com o efluente bruto, que apresenta valores superiores desses elementos, suas concentrações na água a ser devolvida ao ambiente seriam maiores, por conseguinte, haveria um aumento nos riscos de contaminação das águas. As médias dos valores de DBO encontrados no efluente maturado e na água devolvida ao ambiente após irrigação são $52,7$ e $16,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, e de DQO são $156,6$ e $119,0 \text{ mg L}^{-1}$. A média dos valores de oxigênio dissolvido aumentou de $3,49$ para $4,73 \text{ mg L}^{-1}$ (SILVA et al., 2003 a).

As fontes de água subterrânea, próximas de fábricas de fécula de mandioca em Salém, na Índia, apresentaram concentração de cianetos muito superior ao nível aceitável pela legislação (BALAGOPALAN & RAJALAKSHMY, 1998).

Além dos problemas relativos à contaminação das águas, a manipueira, embora apresente atributos favoráveis do ponto de vista de uso agrícola como fonte de nutrientes às plantas, pode causar danos ao solo e às plantas, caso seja utilizada sem critérios técnicos. A manipueira é rica em potássio, apresenta cerca de 580 mg L^{-1} . Um excesso deste íon no solo pode afetá-lo negativamente, assim como às plantas, caso provoque a dispersão das argilas e/ou desequilíbrio nutricional (MELO et al., 2006).

Assim, de acordo com a composição da manipueira, as formas de descarte e utilização da mesma, são requeridos estudos a fim de avaliar seu potencial de poluição bem como pesquisas relativas ao aprimoramento dos processos de tratamento, como é o caso do tratamento anaeróbio, que se mostra eficaz quanto à remoção de matéria orgânica.

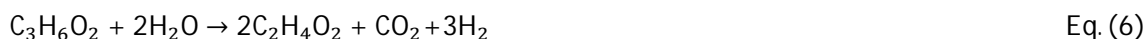
3.4 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é o processo de conversão da matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia. Ocorre pela interação de microrganismos, os quais podem ser divididos em três importantes grupos de bactérias com comportamentos fisiológicos distintos, responsáveis por diferentes fases da digestão anaeróbia.

A hidrólise é realizada por bactérias fermentativas que hidrolisam os polímeros em monômeros e esses em acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos de cadeia curta, aminoácidos e outros produtos como a glicose. A acidogênese é a conversão dos produtos da hidrólise em diversos compostos mais simples e ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, realizada pelas bactérias acidogênicas. A conversão da glicose a ácidos butírico, acético, propiônico, e láctico está representada nas Equações 1, 2, 3 e 4, respectivamente.



A fase acetogênica, realizada pelas bactérias acetogênicas, representa a oxidação dos compostos formados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas, os quais são: o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato. Nessa fase, grande quantidade de hidrogênio é gerada, assim, o meio é acidificado. Parte do hidrogênio participa na formação de ácidos orgânicos, tais como propiônico e butírico, enquanto parte é utilizada diretamente pelas bactérias metanogênicas para a produção de metano. As Equações 5, 6 e 7 expressam as conversões dos ácidos butírico, propiônico e láctico em ácido acético, respectivamente.



Finalmente, a metanogênese é a etapa final do processo de digestão anaeróbia, em que as bactérias metanogênicas utilizam ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono, para a produção de metano. As bactérias metanogênicas acetoclásticas utilizam o acetato (Equação 8) e as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas utilizam hidrogênio (Equação 9) para a produção de metano (CHERNICHARO, 2007).



Os processos anaeróbios de tratamento de efluentes industriais e domésticos, no Brasil, são tecnologias de baixo custo econômico, quando comparados com a tecnologia aeróbia, e de resposta satisfatória, tanto do ponto de vista empresarial, como dos órgãos de fiscalização e de pesquisa (POETSCH & KOETZ, 1998). Assim, devido à baixa produção de sólidos, ao baixo consumo de energia, aos baixos custos de implantação e operação, tolerância a elevadas cargas orgânicas e possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos, os reatores anaeróbios possuem grande aplicabilidade no tratamento de águas residuárias concentradas e diluídas (AQUINO & CHERNICHARO, 2005).

No caso da manipueira, a digestão anaeróbia é uma opção viável, pois é eficiente no tratamento de efluentes facilmente degradáveis, portanto, de efluentes de indústrias processadoras de produtos alimentícios ricos em amido, com elevada carga orgânica, que geram um resíduo que se degrada rapidamente (BORJA et al., 1995).

A presença do ácido cianídrico, conhecido por sua toxicidade para a atividade biológica e também citado como um composto altamente tóxico ao processo aeróbio (TAVARES et al., 1997), não oferece risco ao processo anaeróbio.

A grande vantagem do processo de digestão anaeróbia é que o biogás produzido pode ser utilizado como fonte de energia pela própria indústria de processamento da mandioca, levando à economia de outros recursos combustíveis. Neste sentido, com o acréscimo dos custos para obtenção de energia e com o Tratado de Kyoto para a redução das emissões de gases do efeito estufa, a digestão anaeróbia é uma possibilidade para receber os créditos de carbono gerados com a queima do metano contido no biogás.

A composição do biogás produzido por um sistema anaeróbio varia conforme as características do material degradado e as condições de funcionamento do sistema de tratamento. Em tratamento anaeróbio de manipueira, Luo et al. (2009) encontraram conteúdos semelhantes de metano no biogás em tratamentos com diferentes tempos de

detenção hidráulica, com valor médio entre 55 e 61%. Ribas & Cereda (2004) e Ribas et al. (2009), ao tratarem a manipueira em reator de duas fases, encontraram, respectivamente, teores de metano de 35% e 58% no biogás. Os processos para a produção de biogás envolvem o tratamento de resíduos industriais e agroindustriais de vários tipos, além de tratar tais resíduos para a produção de combustível, enquanto a reciclagem de nutrientes constitui-se em um ciclo sustentável (SINGH & PRERNA, 2009).

Além da produção de biogás, a digestão anaeróbia é investigada no sentido de viabilizar as condições ótimas para a produção de hidrogênio em reatores anaeróbios, seu armazenamento e uso como energia, tanto em processos contínuos quanto em batelada, com substratos diversos, inclusive com a água residuária de indústria de processamento de mandioca (SREETHAWONG et al., 2010; LUO et al., 2010 a; LUO et al., 2010 b).

No entanto, a eficiência do processo de digestão anaeróbia com fins para a produção de energia e tratamento de resíduos é dependente do monitoramento de diversos fatores, tais como: pH, temperatura, concentração de matéria orgânica, concentração de compostos tóxicos, composição do efluente, dentre outros. Além disso, a fase inicial (partida) do reator é uma etapa crítica do processo, em que um dos problemas consiste na adaptação dos microrganismos à água residuária.

A eficiência da digestão anaeróbia depende da estrutura da comunidade microbiológica. Variações na composição dos níveis tróficos devido a mudanças nas condições de operações, como composição e concentração da água residuária, temperatura e tempo de retenção hidráulica, por exemplo, influenciam a estrutura da comunidade biológica, logo, afetam o desempenho do biodigestor. Como resultado da acumulação de ácidos voláteis totais, particularmente o ácido acético, ocorre uma mudança na população metanogênica dominante de *Methanosaeta* para *Methanosarcina* (BOONAPATCHAROEN et al, 2007).

A etapa de partida do processo depende de controle rígido, assim, é possível alcançar a estabilidade do reator ao se diminuir o tempo de detenção hidráulica (TDH) ou aumentar gradativamente a concentração do resíduo, a fim de manter o TDH fixo (RIBAS & CEREDA, 2003).

O acompanhamento de algumas poucas características químicas da água residuária a ser tratada, como DQO, DBO, pH, nutrientes inorgânicos e a presença de compostos potencialmente tóxicos, é suficiente para avaliar a aplicabilidade do processo anaeróbio (CHERNICHARO, 2007).

Em reatores não compartimentados, em que as fases da digestão anaeróbia ocorrem no mesmo espaço físico e, conseqüentemente, as bactérias acidogênicas e metanogênicas encontram-se em um mesmo reator, o processo anaeróbio pode passar por

instabilidades causadas pela exagerada acidificação, resultantes da alta taxa de crescimento das bactérias acidogênicas (TAVARES et al., 1997).

O controle do pH da água residuária é fundamental na fase de partida do reator. Quedas de pH a valores inferiores a 6,8 favorecem as bactérias acidogênicas, cujo pH ótimo está entre 5,5 e 6,0, e prejudicam as bactérias metanogênicas, cujo pH ótimo está entre 6,8 e 7,2 (SOUZA, 1984). Como as bactérias acidogênicas são menos sensíveis à queda de pH do que as bactérias metanogênicas, a produção de ácidos em um reator pode continuar livremente apesar da produção de metano ter sido praticamente interrompida devido aos baixos valores de pH. Esses baixos valores podem ser resultado de um acúmulo de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios, que levam à acidificação do meio.

A acidez mede a capacidade de uma água em resistir às mudanças de pH, causadas por substâncias alcalinas e é fundamentalmente devido à presença de gás carbônico livre. A distribuição das formas de acidez, assim como a alcalinidade, se dá em função do pH: quando o pH é maior do que 8,2, o CO₂ livre é ausente e não há acidez; quando o pH está entre 8,2 e 4,5, a acidez é devido à presença de CO₂ livre; e quando o pH está abaixo de 4,5 a acidez é devido à presença de ácidos minerais fortes, geralmente resultantes de despejos industriais.

Como resultado da instabilidade de reatores anaeróbios pela elevada acidez, reduzida alcalinidade e quedas do pH, ocorrem o desprendimento de odores desagradáveis, a queda na produção de biogás e a queda na eficiência do sistema (CHERNICHARO, 2007).

Assim, a neutralização dos ácidos voláteis produzidos na fase acidogênica é necessária para a estabilidade do sistema. A alcalinidade total, capacidade de neutralizar ácidos, é dada pela soma das alcalinidades parcial (ou bicarbonato) e intermediária (devida aos ácidos voláteis). O parâmetro alcalinidade é largamente aceito na avaliação da capacidade tampão de águas residuárias para controle do pH em processos anaeróbios. A alcalinidade de bicarbonatos (HCO₃⁻) 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. Conforme McCarty (1964), valores de alcalinidade bicarbonato entre 1000 e 5000 mg L⁻¹ permitem manter o pH na faixa de 6,6 a 7,5. Segundo Chernicharo (2007), 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. No método sugerido por Ripley et al. (1985, *apud* LUIZ et al., 1996), a titulação da alcalinidade é realizada em duas etapas: a primeira relacionada à alcalinidade livre e a segunda à concentração de ácidos graxos voláteis acumulados no processo anaeróbio (titulação entre pH 5,75 e 4,30). Entretanto, a eventual acumulação de ácidos graxos voláteis no processo anaeróbio causa consumo da alcalinidade livre e conseqüente queda no valor de pH.

A alcalinidade é, portanto, um parâmetro de controle da digestão anaeróbia, pois, caso haja qualquer alteração neste parâmetro, torna-se possível prever acúmulo de ácidos no reator e corrigir o problema antes que o pH seja afetado de maneira significativa.

3.5 Agentes alcalinizantes

Quando surgem sinais de instabilidade do sistema de digestão anaeróbia por falta de alcalinidade, esta é recuperada pelo acréscimo de substâncias neutralizantes na fase acidogênica, dentre essas a cal hidratada (Ca(OH)_2), a cal virgem (CaO), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), o hidróxido de sódio (NaOH) e o bicarbonato de amônia (NH_4HCO_3), que podem ser diferenciados em dois grupos: os que fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente (NaOH , NaHCO_3 , NH_4HCO_3); e os que reagem com o gás carbônico para formar a alcalinidade bicarbonato (CaO , Ca(OH)_2 , NH_3) (CHERNICHARO, 2007).

O hidróxido de cálcio usado como neutralizante oferece problemas à biodigestão, pois pode se combinar com o dióxido de carbono presente no biodigestor para formar carbonato de cálcio, bastante insolúvel em água. Isto não apenas remove o dióxido de carbono, uma fonte de alimento para as bactérias metanogênicas como também forma uma crosta no interior do biodigestor, conseqüentemente reduz sua eficiência.

Ao trabalharem com reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento da manipueira, Kuczman et al. (2008) relatam que 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. No entanto, em alguns casos, as condições de controle do processo não são satisfatórias e o início do processo necessita a adição de agentes alcalinizantes. Ferraz et al. (2009) corrigiram o pH da manipueira em reator em fase inicial com bicarbonato de sódio, nos casos em que o desempenho decresceu fortemente, foi possível manter constante a alcalinidade durante o processo de tratamento.

A utilização de calcário dolomítico para a estabilização da manipueira em sistemas de reatores anaeróbios apresenta-se como alternativa para manter a alcalinidade e oferece a vantagem de servir de meio suporte e de ser economicamente viável.

3.6 Calcário dolomítico

As rochas calcárias são de origem sedimentar, constituídas por diferentes proporções dos minerais calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e ocorrem quase que exclusivamente em ambientes deposicionais marinhos. No Paraná, as maiores formações calcárias ocorrem na Região litorânea do Paraná (MINEROPAR, 2007).

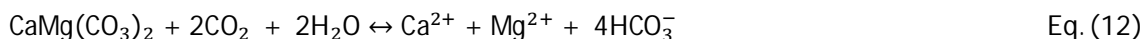
A calcita e a dolomita podem ser igualmente utilizadas em várias aplicações, no entanto, em certos casos, as suas características químicas são essenciais. A composição química da rocha é mais importante que a mineralógica e ainda devem ser especificados os teores de CaCO_3 (ou CaO) e MgCO_3 (ou MgO), além da quantidade máxima de impurezas que pode ser tolerada.

As especificações das rochas calcárias variam em função do produto final que se deseja obter. Em geral, tais especificações podem ser físicas ou químicas, no entanto, em alguns casos, incluem-se os dois parâmetros. Especificações físicas, tais como durabilidade e degradação, são mais importantes quando a rocha é usada *in natura*. A rocha dolomita possui sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas, dureza entre 3,5 e 4,0 e densidade 2,87. Comumente ocorre nas cores branca e rósea. Sua composição ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) corresponde a 30,4% de CaO e 21,95% de MgO . A origem da dolomita pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Acredita-se que os calcários magnesianos ou dolomíticos foram formados pela substituição, no próprio calcário calcítico, do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de magnésio (SAMPAIO & ALMEIDA, 2005).

Em termos de correção de acidez do solo, o calcário dolomítico tem maior efeito na elevação dos valores de pH e das quantidades de cálcio e de magnésio que o calcítico. Para essa aplicação, é necessário que o calcário apresente algumas características específicas. Uma delas é o Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) da rocha, cujo valor mínimo para a comercialização é de 45%, e que é avaliado pelo Poder de Neutralização (PN) e pelo tamanho das partículas, ou seja, a Reatividade (RE). O Poder Relativo de Neutralização é expresso em equivalente de carbonato de cálcio puro (% de CaCO_3) e a Reatividade expressa o percentual do corretivo que reage no solo no prazo de 12 a 36 meses.

As vantagens da aplicação do calcário dolomítico em reatores anaeróbios sobre os demais agentes alcalinizantes já estudados são a rápida eficiência em corrigir a acidez, por possuírem óxidos de cálcio e de magnésio, o baixo custo, a fácil aquisição e a facilidade de manuseio pelos funcionários das fecularias e farinheiras, dispensando mão de obra especializada e equipamentos sofisticados (RIBAS, 2003).

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 na água e formam íons bicarbonato, como nas reações mostradas nas Equações 10, 11 e 12.



Desta forma, é fornecida alcalinidade bicarbonato, ao meio que é responsável por contrabalançar a acidez gerada durante a acidogênese.

Além de atuar como agente alcalinizante, pedras de calcário dolomítico em reatores apresentam as funções de meio suporte para as bactérias metanobactérias, as quais permitem a eliminação do leito fixo utilizado atualmente, construído de anéis de policloreto de vinila (PVC) rígido (RIBAS, 2003). O meio suporte tem como funções atuar na separação dos gases formados no sistema, promover a uniformização do escoamento do reator, melhorar o contato entre os constituintes do afluente e os microrganismos presentes no sistema anaeróbio, permitir o acúmulo de biomassa, cujo resultado é o aumento do tempo de retenção celular, pois atua como barreira física e evita que os sólidos sejam carregados para fora do sistema de tratamento (CHERNICHARO, 2007). Os materiais-suporte são responsáveis por um acréscimo na quantidade de bactérias metanogênicas imobilizadas e, por consequência, ocorre uma maior produção de biogás (SINGH & PRERNA, 2009).

O tratamento anaeróbio da manípueira foi estável com o uso de calcário dolomítico como agente alcalinizante na fase acidogênica do processo, o qual produziu um efluente estabilizado com pH 7,0 (RIBAS & CEREDA, 2003). Ao se comparar a estabilização da manípueira com hidróxido de sódio e calcário dolomítico, Ribas (2003) relatou 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 calcário é tido como necessário para o controle do pH em reatores aeróbios e anaeróbios para remoção de nitrato presente em águas e águas residuárias, em que a taxa de remoção de nitrato depende da alcalinidade do sistema (ZHANG & LAMPE, 1999) e para controle de pH em reatores de desnitrificação autotrófica em água residuária sintética, em que o calcário supre a necessidade de alcalinidade quando essa é insuficiente para a completa desnitrificação (KOENIG & LIU, 2002; LIU & KOENIG, 2002).

O controle do pH no tratamento de águas residuárias também é importante devido à necessidade de se obter um efluente com condições adequadas quando há interesse de reuso no solo. Ribas et al. (2010) destacam que 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, Ca^{2+} e Mg^{2+} por plantas de milho, e

ênfatizam que o calcário pode substituir o hidróxido de sódio na estabilização da manipueira, por ser mais viável economicamente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local do experimento

O experimento foi realizado no Setor de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* de Cascavel. O sistema de digestão anaeróbia foi instalado no Laboratório de Reatores Biológicos e as análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental. O experimento teve duração de 134 dias, desde a inoculação até o final das análises referentes à última carga de alimentação do reator.

4.2 Substrato

A manipueira foi obtida na indústria de processamento de mandioca para extração de fécula Zadimel, localizada no município de Toledo-PR. A indústria gera aproximadamente 100000 L de água residuária por dia, posto que são utilizados 4 L de água por quilo de mandioca processada.

As coletas foram efetuadas antes da entrada da água residuária no sistema de tratamento da indústria, que consiste de seis lagoas de sedimentação. Na Figura 1, está representada a vista aérea da indústria de processamento de mandioca e na Tabela 1, pode-se observar a caracterização da manipueira.



Figura 1 Vista aérea da fecularia Zadimel.

Tabela 1 Caracterização dos lotes de manipueira (M1, M2, M3, M4 e M5)

Parâmetros	Unidades	M1	M2	M3	M4	M5
pH	-	4,38	5,087	5,51	5,82	6,09
CE	dS m ⁻¹	0,5988	0,5995	0,5978	0,5631	0,54
AP	mg CaCO ₃ L ⁻¹	-	-	-	50,5	42,67
AI	mg CaCO ₃ L ⁻¹	-	195,33	285,33	317,33	239,83
AT	mg CaCO ₃ L ⁻¹	-	195,33	285,33	367,83	282,50
AV	mg CH ₃ COOH L ⁻¹	980	524	584	584	436,00
AV/AT	-	-	2,69	2,05	1,85	1,83
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	15025,1	12272	8387,48	17908,28	13063,62
ST	mg L ⁻¹	7892,67	7094,67	7446,67	12793,33	6235,56
STF	mg L ⁻¹	1209,33	1137,33	1535,56	2047,78	1234,44
STV	mg L ⁻¹	6683,33	5957,33	5911,11	10745,56	5001,11
SSS	mg L ⁻¹	14,9	22,5	53	30	22,00
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	8,62	8,07	7,99	2,41	7,59
Mg ²⁺	mg L ⁻¹	156,21	134,85	158,73	140,75	166,86
K	mg L ⁻¹	469,23	330,37	449,56	426,89	332,183
PT	mg L ⁻¹	25,01	15,84	16,50	31,56	23,70
NTK	mg L ⁻¹¹	217,7	199,5	241,5	331,1	165,90
Ac.L	mg L ⁻¹	1466,56	1982,49	425,56	404,78	462,92
Ac. A	mg L ⁻¹	939,89	611,67	464,31	342,44	311,28
Ac.P	mg L ⁻¹	-	54,67	-	-	-
Ac.B	mg L ⁻¹	958,06	-	3053,39	3900,97	1552,94

Para a caracterização da manipueira, foram utilizadas as seguintes metodologias: potencial hidrogeniônico (pH) (APHA, 1998 - 4500 A), condutividade elétrica (CE) (APHA, 1998 - 2510 B), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT) e acidez volátil (AV) (SILVA et al., 1977), relação acidez volátil/alcalinidade total (AV/AT), Demanda Química de Oxigênio (DQO) (APHA, 1998 - 5220 D), Sólidos Totais (ST) (APHA, 1998 - 2540 B), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV) (APHA, 1998 - 2540 E), Sólidos Suspensos Sedimentáveis (SSS) (APHA, 1998 - 2540 F), concentrações dos íons Cálcio (Ca²⁺), Magnésio (Mg²⁺) e Potássio (K) (APHA, 1998 - 3111 A), Fósforo Total (PT) (APHA, 2005 - 4500 P), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) (APHA, 2005 - 4800 C) e concentrações dos principais Ácidos Graxos Voláteis (AGV) formados na digestão anaeróbia, os ácidos Lático (Ac.L), Acético (Ac.A), Propiônico (Ac.P) e Butírico (Ac.B). As amostras para análise dos AGV foram diluídas 2,5 vezes, acidificadas com 400

μL de solução de ácido sulfúrico 2 Molar e analisados por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, na seguinte condição: coluna Allure Organic Acids (250 mm x 4,6 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 composta por água com 0,05% de Ácido trifluoracético e 10% de fase móvel composta por Acetonitrila com 0,025% de Ácido trifluoracético. Os tempos de detecção dos ácidos láctico, acético, propiônico e butírico foram 5,7, 6,9, 11,4 e 24,7 minutos, e o tempo total de corrida foi de 30 minutos.

A manipueira foi armazenada sob temperatura de 0 a 4 °C, descongelada à temperatura ambiente e utilizada conforme necessidade para abastecimento do reator.

4.3 Agente alcalinizante

O calcário dolomítico em pedras utilizado como leito fixo foi fornecido pela empresa Calponta – Cal e Calcário de Ponta Grossa - PR. As pedras foram caracterizadas quanto às concentrações de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), ao Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT- %), ao Poder de neutralização (PN – em % equivalente de CaCO₃) (informações fornecidas por laudo técnico solicitado à empresa fornecedora do produto) e quanto à granulometria e à densidade.

A granulometria foi padronizada por meio da utilização de peneiras, no Laboratório de Solos da UNIOESTE. No experimento, foram utilizadas apenas pedras que passaram em peneira ABNT 1½ " (38,1 mm) e ficaram retidas em peneira ABNT 1" (24,5 mm). A densidade foi determinada por meio da submersão das pedras em proveta graduada contendo determinado volume de água. Na Tabela 2, é apresentada a caracterização das pedras.

Tabela 2 Caracterização das pedras de calcário

Parâmetros	Métodos	Unidades	Médias
Granulometria	Peneiramento em peneiras ABNT 1" e 1½"	mm	24,5 a 38,1
Concentração CaO	Laudo técnico fornecido pela empresa	%	27,33
Concentração MgO	Laudo técnico fornecido pela empresa	%	22,97

As pedras foram acondicionadas em seis recipientes plásticos, formados por fios entrelaçados do tipo rede de malha larga, em quantidades aproximadamente iguais e colocadas no reator, de forma a perfazer 50% do seu volume útil e que o volume de manipueira as cobrisse completamente (RIBAS, 2003).

Na Figura 2, estão representadas as pedras de calcário, padronizadas quanto à granulometria bem como acondicionadas nas redes e no reator, respectivamente.



Figura 2 Processo de padronização das pedras de calcário (Figura 2a), acondicionamento em redes (Figura 2b) e no interior do reator (Figura 2c).

4.4 Inóculo

No processo de inoculação, foi considerado o volume útil do reator de 7,95 L, sendo que, para perfazer esse volume, o inóculo foi preparado com 10% de manipueira, 30% de lodo de reator anaeróbio previamente utilizado para tratamento de manipueira e 60% de água destilada. Na Figura 3, está ilustrado o inóculo e na Tabela 2, apresenta-se sua caracterização, sendo utilizadas as mesmas metodologias referentes à caracterização da manipueira.



Figura 3 Aspecto do inóculo utilizado no experimento.

Tabela 3 Caracterização do inóculo

Parâmetros	Referências/ Métodos	Unidades	Médias
pH	APHA, 1998 – método 4500 A	-	6,91
CE	APHA, 1998 – método 2510 B	dS m ⁻¹	0,606
AP	SILVA et al., 1977	mg CaCO ₃ L ⁻¹	356,67
AI	SILVA et al., 1977	mg CaCO ₃ L ⁻¹	50,00
AT	SILVA et al., 1977	mg CaCO ₃ L ⁻¹	406,67
AV	SILVA et al., 1977	mg CH ₃ COOH L ⁻¹	60,00
AV/AT	-	-	0,48
DQO	APHA, 1998 – método 5220 D	mg O ₂ L ⁻¹	23720,95
ST	APHA, 1998 – método 2540 B	mg L ⁻¹	16619,33
STF	APHA, 1998 – método 2540 E	mg L ⁻¹	9702,00
STV	APHA, 1998 – método 2540 E	mg L ⁻¹	6917,33
Ca ²⁺	APHA, 1998 – método 3111 A	mg L ⁻¹	0,171
Mg ²⁺	APHA, 1998 – método 3111 A	mg L ⁻¹	124,548
K	APHA, 1998 – método 3111 A	mg L ⁻¹	184,241
NTK	APHA, 2005 – método 4800 C	mg L ⁻¹	0,49
PT	APHA, 2005 - método 4500 P	mg L ⁻¹	24,357
Ac.L	CLAE	mg L ⁻¹	131,638
Ac.A	CLAE	mg L ⁻¹	392,681
Ac.P	CLAE	mg L ⁻¹	888,203
Ac.B	CLAE	mg L ⁻¹	180,057

4.5 Reator e gasômetro

O reator foi construído em tubo de PVC com 90 cm de comprimento e 15 cm de diâmetro, cujo resultado é a relação largura/comprimento de 1:6 e volume total de 15,9 L. O volume útil do reator foi calculado por meio da fórmula da área molhada (PORTO, 2006) mostrada na Equação 13, fixando-se a altura do líquido dentro do reator em 7,5 cm.

$$V = \frac{D_i^2}{8} * \left\{ 2 * \arcsin * \left(1 - 2 * \frac{h}{D_i} \right) - \sin * \left[2 * \arcsin * \left(1 - 2 * \frac{h}{D_i} \right) \right] \right\} * \text{comprimento} \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde:

D_i = diâmetro interno do reator;

h = altura do líquido no interior do reator.

O reator permaneceu em banho-maria à temperatura de aproximadamente 27 °C (variação de 1 °C), o qual foi conectado a uma bomba peristáltica e a um temporizador para controle do fluxo de entrada da manípueira e a dois gasômetros.

Os gasômetros do tipo cúpula flutuante, construídos em PVC e preenchidos com água para formar um selo, tinham volumes úteis de 18,50 e 16,40 L. A cada gasômetro foram acoplados uma válvula para a retirada diária do biogás produzido, um termômetro e

um manômetro em forma de “U”. As produções diárias de biogás nos dois gasômetros foram somadas após serem feitas as correções de volume.

Nas Figuras 4 e 5 são ilustrados o esquema que representa o sistema completo, o reator e o gasômetro, respectivamente.

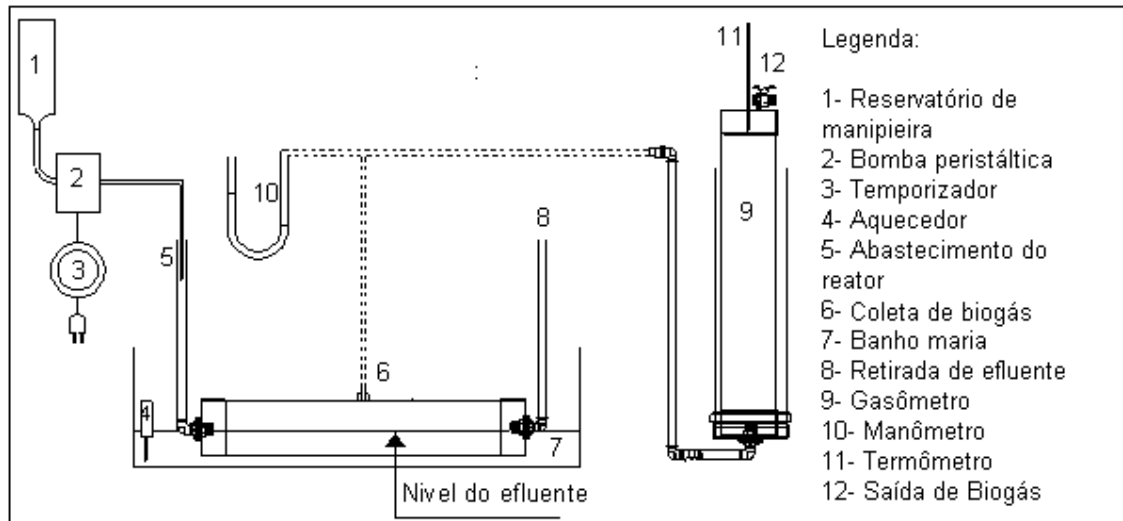


Figura 4 Desenho esquemático do sistema completo.

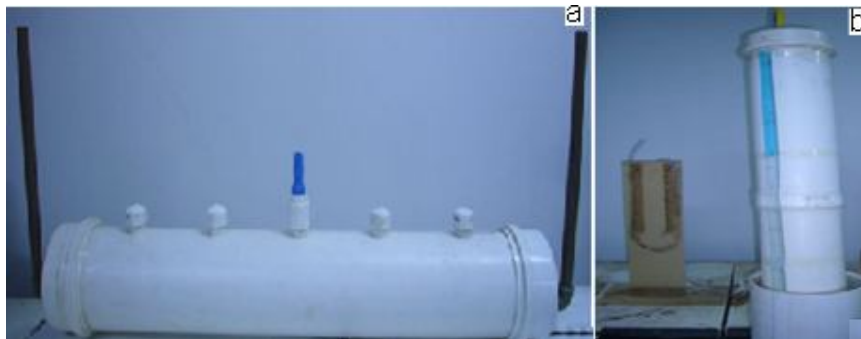


Figura 5 Reator (Figura 5a) e gasômetro (Figura 5b).

4.6 Abastecimento do reator

As cargas orgânicas utilizadas na alimentação do reator estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 Cargas orgânicas (C) e respectivos tempos de detenção hidráulica (TDH) aplicados no reator em função da matéria orgânica da manipueira ($DQO_{\text{manipueira}}$)

$DQO_{\text{manipueira}}$ (g $O_2 \cdot L^{-1}$)	C (g $DQO L^{-1} d^{-1}$)	TDH (d)
12,272	1,23	10,00
12,272	1,54	7,99
12,272	1,84	6,65
12,272	2,45	5,00
15,025	2,45	6,12
15,025	3,40	4,42
8,387	4,96	1,69
8,387	6,01	1,39
17,908	6,01	2,98
17,908	8,11	2,21
17,908	10,14	1,77
17,908	12,39	1,45
13,064	14,79	0,88
13,064	16,43	0,80
17,908	16,43	1,09

As cargas orgânicas utilizadas foram estimadas com base na concentração de DQO da manipueira bruta. O reator foi abastecido diariamente, enquanto o volume de manipueira foi distribuído de forma sequencial por meio de bomba peristáltica, com auxílio de um temporizador.

Durante a etapa de partida, o reator recebeu baixas cargas de manipueira, que foram elevadas conforme a adaptação e estabilização do reator, considerado estável quando observada a estabilização do pH, a produção constante de biogás e a relação AV/AT com valores inferiores a 0,5 (SILVA, 1977).

4.7 Parâmetros analisados no efluente do reator e produção de biogás

Após a estabilização do reator em cada carga, foi realizada coleta de amostras do efluente para a avaliação dos parâmetros: pH, CE, AT, AV, relação AV/AT, ST, STV, STF, DQO, AGV, íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K, NTK e PT.

O volume bruto de biogás produzido diariamente foi determinado e corrigido nas condições normais de temperatura e pressão, conforme proposto por Motta (1985) e Fernandes Júnior (1995), de acordo com o cálculo descrito na Equação 14.

$$V \text{ (CNTP)} = \frac{273}{273 + T} \times \frac{P + Pr}{760} \times V \times F \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde:

T = Temperatura ambiente (°C);

P = Pressão local (mm de Hg);

Pr = Pressão do reator (cm de coluna d'água) no instante da medição do biogás;

V = Volume deslocado, dado pelo produto entre a altura deslocada do gasômetro (m) e a área de secção transversal interna do mesmo;

F = Fator de correção de umidade à temperatura de medição do gás.

O valor de F é calculado por meio da Equação 15.

$$F = 1,0568 - 0,0034 \times T \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde:

T = Temperatura (°C) do biogás no instante da medição do biogás.

A produção específica de biogás foi determinada em função da remoção de matéria orgânica (DQO) durante o tratamento da manipueira em cada carga de alimentação aplicada.

4.8 Planejamento experimental e análise estatística

A amostragem consistiu em coleta diária do efluente do reator pelo período de três dias para cada carga aplicada após a estabilização da relação AV/AT e da produção de biogás. Para cada amostra diária, as análises dos parâmetros propostos foram realizadas em três repetições. Assim, foram obtidas as médias de cada parâmetro para cada amostra diária, bem como as médias dos parâmetros analisados nos três dias de cada carga, obtendo-se médias por carga.

Todos os parâmetros foram analisados por meio de estatística exploratória. Os parâmetros que apresentaram homocedasticidade de variâncias foram submetidos a análises de variância e desses, aqueles que apresentaram p-valor significativo foram submetidos ao teste de comparação de médias por Tukey a 5% de significância. As análises estatísticas foram realizadas por meio do programa estatístico Minitab versão 15.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeitos dos íons cálcio e magnésio sobre a estabilidade do sistema em termos de acidez e alcalinidade

5.1.1 Concentrações dos íons cálcio e magnésio

Foi realizada análise estatística exploratória dos dados referentes às concentrações dos íons cálcio e magnésio no efluente do reator, constatando-se que os dados das concentrações finais de Ca^{2+} no efluente do reator e do aumento dessas concentrações não apresentam normalidade, nem mesmo após transformação. Isso é explicado porque as médias correspondentes às duas primeiras cargas foram significativamente inferiores às médias das demais cargas.

Os dados das concentrações finais de Mg^{2+} e das remoções desse íon apresentam normalidade pelo teste Anderson-Darling. Os dados de concentrações finais de Ca^{2+} , concentrações finais de Mg^{2+} e remoções de Mg^{2+} apresentam homocedasticidade de variâncias pelo teste Barlett, enquanto os dados de aumento de Ca^{2+} não apresentam variâncias homocedásticas.

As análises de variância (ANOVA) referentes às concentrações dos íons no efluente do reator e às porcentagens de aumento de cálcio e remoção de magnésio são apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5 Análise de variância para as concentrações de cálcio no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	1085850,37	98713,67	93,33	0,0000
Erro	12	12692,06	1057,67		
Total	23	1098542,43			

Coeficiente de variação = 8,05%

Tabela 6 Análise de variância para as concentrações de magnésio no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	18794,79	1708,62	17,99	0,0000
Erro	12	1139,45	94,95		
Total	23	19934,24			

Coeficiente de variação = 8,65%

Tabela 7 Análise de variância para as remoções nas concentrações de magnésio

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	8227,34	747,94	26,99	0,0000
Erro	12	332,57	27,71		
Total	23	8559,91			

Coefficiente de variação = 21,94%

Na Tabela 8, estão apresentadas as médias das concentrações dos íons cálcio e magnésio no efluente do reator, correspondentes às cargas orgânicas aplicadas bem como as porcentagens de aumento nas concentrações de cálcio e remoção nas concentrações de magnésio, além das comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para os parâmetros que apresentaram ANOVA com p-valor significativo (menor que 0,05).

Tabela 8 Médias das concentrações de cálcio ($[Ca^{2+}]$) e Mg^{2+} ($[Mg^{2+}]$) e dos aumentos de cálcio (Ca^{2+} aumento) e remoções de magnésio (Mg^{2+} remoção) no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e comparações de médias por Tukey a 5% de probabilidade para os parâmetros estatisticamente significativos

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	$[Ca^{2+}]$ mg L ⁻¹	Ca^{2+} aumento %	$[Mg^{2+}]$ mg L ⁻¹	Mg^{2+} remoção %
1,23	11,55 a	34,02	119,87 def	23,26 ab
1,54	13,53 a	57,00	117,86 cdef	24,55 ab
1,84	607,60 e	7434,00	130,78 ef	13,66 a
2,45	595,70 e	7286,00	106,07 bcde	5,98 a
3,40	557,70 de	6847,00	142,95 ef	5,57 a
4,96	568,20 de	7015,00	138,62 ef	12,67 a
6,01	573,10 de	15551,00	142,40 ef	5,03 a
8,11	574,07 de	23702,00	145,70 f	6,65 a
10,14	450,10 cd	18562,00	87,87 abcd	37,57 ab
12,39	361,69 c	14896,00	80,30 abc	42,95 bcd
14,79	201,30 b	2552,00	64,42 a	61,40 d
16,43	332,45 c	4281,50	75,37 ab	48,71 cd

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

As concentrações do íon Ca^{2+} no efluente do reator foram sempre maiores do que as concentrações da manipueira de entrada. No início do experimento, de acordo com as duas primeiras cargas aplicadas no reator, as concentrações foram pequenas. No entanto, aumentaram nas cargas posteriores, porém, nas cargas 1,84 a 8,11 g DQO L⁻¹ d⁻¹ ocorreram as maiores concentrações desse íon, as quais diminuiriam posteriormente. Nessas cargas as concentrações de Ca^{2+} nos lotes de manipueira utilizados eram de 8,619, 8,065, 7,986 e 2,412 mg L⁻¹. Isto leva a crer que os incrementos de cálcio são resultado da dissolução das pedras de calcário. As maiores porcentagens de aumento de Ca^{2+} em relação às concentrações desse íon na manipueira de entrada ocorreram entre as cargas 6,01 e 12,39 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Portanto, depois dessas, houve uma tendência de diminuição e estabilização nos acréscimos de Ca^{2+} . Isto é indicativo de que ocorreu liberação constante de íons Ca^{2+} a

partir das pedras de calcário e de que esses íons, ou parte deles, não permanecem retidos no reator.

Quanto ao íon Mg^{2+} , nota-se que as maiores concentrações no efluente ocorreram do início do experimento até a carga $8,11 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Assim, houve uma tendência de diminuição a partir da carga $10,14 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, quando também ocorreram as maiores remoções de Mg^{2+} . O fato de haver menores concentrações de Mg^{2+} no efluente do reator do que no afluente (o que é representado pelas porcentagens de remoção) indica que o íon ficou retido no reator, o qual pode ter se acumulado no lodo. Neste sentido, não se pode afirmar que não foram liberados íons Mg^{2+} por meio da dissolução das pedras de calcário, mas sim que os íons liberados podem ter permanecido retidos no meio.

Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} podem ser tóxicos à atividade das bactérias, dependendo de suas concentrações. Concentrações de Ca^{2+} até 200 mg L^{-1} são estimulantes da atividade bacteriana, concentrações entre 2500 a 4500 mg L^{-1} são moderadamente inibidoras e acima de 8000 mg L^{-1} são fortemente inibidoras. Concentrações de Mg^{2+} até 150 mg L^{-1} são estimulantes da atividade bacteriana, concentrações entre 1000 a 1500 mg L^{-1} são moderadamente inibidoras e acima de 3000 mg L^{-1} são fortemente inibidoras (CHERNICHARO, 2007).

Neste experimento, as concentrações dos dois íons não atingiram valores considerados tóxicos ao processo anaeróbio, já que as concentrações de Mg^{2+} observadas no efluente do reator mantiveram-se na faixa considerada estimulante da atividade bacteriana. No entanto, as concentrações deste íon no perfil do reator podem ser maiores, devido à retenção do mesmo.

Ribas et al. (2010) operaram um reator metanogênico que tratou o efluente de reator acidogênico contendo pedras de calcário para estabilização da manipueira e obtiveram valores de 2220 e 2170 mg L^{-1} para as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente. As concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , neste experimento, foram inferiores às observadas por Ribas et al. (2010).

Nas Figuras 6 e 7, são apresentadas as concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente, analisadas a cada cinco dias ao longo do tempo de experimento.

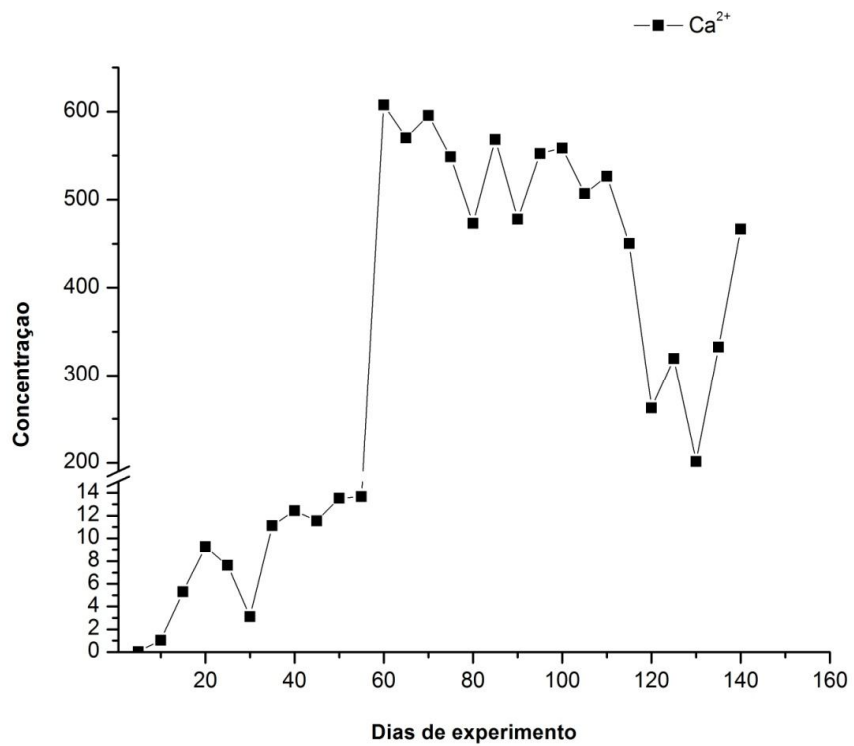


Figura 6 Concentrações do íon cálcio ao longo do tempo de experimento.

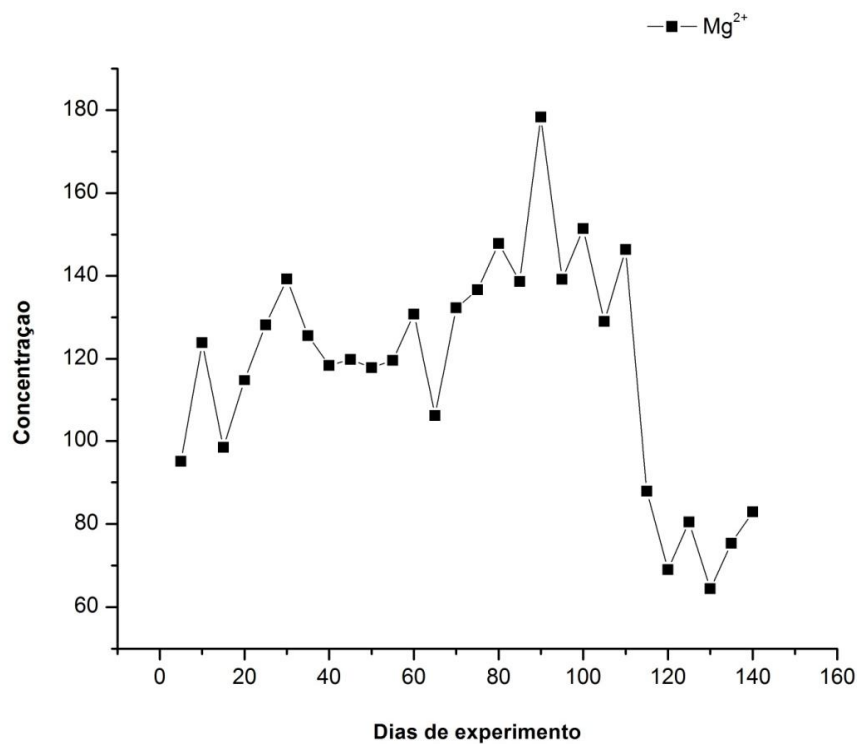


Figura 7 Concentrações do íon magnésio ao longo do tempo de experimento.

Na Figura 6, é possível visualizar o abrupto incremento na concentração de cálcio no efluente do reator a partir da segunda carga, que se deu aproximadamente aos 55 dias de experimento, sua manutenção a altas concentrações até atingir 110 dias de experimento (carga 8,11 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e as quedas de concentração a partir daí e novo incremento na última carga. As concentrações de magnésio mostram comportamento mais uniforme (Figura 7) até os 110 dias de experimento, quando ocorre uma queda nas concentrações e um novo aumento a partir da penúltima carga.

Pode-se verificar que há tendência de aumento nas concentrações dos íons a partir dos 140 dias de experimento, portanto, é indicativo de que a dissolução das pedras de calcário é constante.

Embora tenham ocorrido grandes alterações nas concentrações dos íons durante o experimento, não foram observadas alterações visíveis no aspecto do efluente do reator como turbidez ou cor. Esse se apresentou sempre com cor acinzentada devido à constante dissolução das pedras de calcário dentro do reator.

5.1.2 Condutividade elétrica, pH, alcalinidades parcial, intermediária e total, acidez volátil e relação acidez volátil/alcalinidade total

Os dados referentes à CE, ao pH, às alcalinidades parcial, intermediária e total, à acidez volátil e à relação AV/AT apresentam normalidade pelo teste Anderson-Darling e variâncias homocedásticas pelo teste Barlett.

Na Tabela 9, a análise de variância é apresentada para o parâmetro CE. A ANOVA para o parâmetro pH não apresentou significância (p-valor maior que 0,05) e não foi apresentada neste trabalho.

Tabela 9 Análise de variância para condutividade elétrica no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	0,43	0,04	9,30	0,0003
Erro	12	0,05	0,004		
Total	23	0,49			

Coefficiente de variação = 6,66%

Na Tabela 10, apresentam-se as médias referentes à CE e ao pH no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para o parâmetro CE.

Tabela 10 Médias de condutividade elétrica (CE) e de pH no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e comparações de médias por Tukey a 5% de probabilidade para a CE

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	CE dS m ⁻¹	pH
1,23	0,850 a	6,72
1,54	0,980 abc	6,87
1,84	0,950 abcd	6,63
2,45	0,872 ab	6,52
3,40	0,938 abc	6,60
4,96	0,922 abc	6,59
6,01	1,199 d	6,87
8,11	1,183 cd	6,77
10,14	1,111 bcd	6,71
12,39	1,120 bcd	6,80
14,79	0,807 a	6,66
16,43	0,816 a	6,55

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

A condutividade elétrica é a medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir corrente elétrica devido à presença de íons. Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na água, com a temperatura, com a mobilidade dos íons, com a valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada íon. Neste experimento, os maiores valores de CE ocorreram entre as cargas 6,01 e 12,39 g DQO L⁻¹ d⁻¹, coincidindo com as maiores porcentagens de aumento do íon Ca²⁺ no efluente do reator.

A partir da penúltima carga, ocorreu tendência de diminuição na CE do efluente do reator, com valores estatisticamente iguais ao valor de CE da primeira carga e coincidindo também as diminuições das concentrações dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ nas duas últimas cargas em relação às cargas anteriores.

O pH é uma medida da intensidade do caráter ácido de uma solução e é dado pela atividade do íon hidrogênio (H⁺), o qual é potenciometricamente medido e apresentado em uma escala anti-logarítmica. Os valores de pH do efluente do reator mantiveram-se entre 6,52 e 6,87 durante todo o experimento e não apresentam diferenças estatísticas entre si, portanto, são apropriados para a atividade ótima das bactérias metanogênicas que atuam na faixa de pH entre 6,0 e 8,0.

Ribas (2003) relata pH médio é de 5,98 em efluente de reator acidogênico contendo pedras de calcário dolomítico para estabilização de manipueira e média de 7,70 em reator metanogênico que tratou o efluente de reator acidogênico. Oliveira (2007) relata média de pH de 6,58 em efluente de calha anaeróbia para tratamento de manipueira contendo pedras de calcário dolomítico, cujo resultado é um aumento de pH de 2,14, em relação ao afluente. A média geral de pH do efluente do reator neste experimento foi de 6,69 e representa um aumento de 1,31 em relação à média de pH dos lotes de manipueira, utilizados na

alimentação do reator e não difere muito das médias observadas nos trabalhos em que o calcário dolomítico foi usado como agente alcalinizante. Contudo, em reator anaeróbio *plug-flow* para tratamento de manipueira estabilizada com NaOH 50% (massa, volume), mantendo fixo o TDH em 4 dias e variando a carga orgânica (0,48, 0,86, 1,65 e 2,46 g DQO.L⁻¹.d⁻¹), Ribas e Barana (2003) obtiveram valores de pH entre 4,06 e 7,56 (com diferentes TDH e cargas orgânicas) e 4,49 a 5,23 (fixando o TDH e variando as cargas orgânicas). No trabalho acima citado, sem o uso de calcário, as médias de pH foram inferiores aos obtidos neste experimento.

Em reatores anaeróbios para tratamento de manipueira, a manutenção do pH a valores que viabilizem a metanogênese é um desafio, ao se considerar que a rápida fermentação dessa, devido à presença de açúcares facilmente degradáveis, resulta na sua imediata acidificação. Sendo assim, a manutenção do pH depende da presença da alcalinidade e de sua capacidade de tamponamento, para a neutralização dos ácidos formados quando esses se acumulam. Baixos valores de pH estão geralmente relacionados às altas concentrações de ácidos graxos voláteis e, conseqüentemente, à falência do processo (KUS & WISMANN, 1995).

Nas Tabelas 11, 12, 13, 14 e 15, são apresentadas as análises de variância para os parâmetros alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total, acidez volátil e relação acidez volátil/alcalinidade total, respectivamente.

Tabela 11 Análise de variância para a alcalinidade parcial no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	817484,87	74316,81	7,02	0,0011
Erro	12	127006,00	10583,83		
Total	23	944490,87			

Coeficiente de variação = 14,25%

Tabela 12 Análise de variância para a alcalinidade intermediária no efluente do reator

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	117027,14	10638,83	4,23	0,0099
Erro	12	30194,00	2516,17		
Total	23	147221,14			

Coeficiente de variação = 14,20%

Tabela 13 Análise de variância para a alcalinidade total no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	1165852,70	105986,61	31,36	0,0000
Erro	12	40550,66	3379,22		
Total	23	1206403,36			

Coeficiente de variação = 5,41%

Tabela 14 Análise de variância para a acidez volátil no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	250023,24	22729,39	3,076	0,0329
Erro	12	88672,35	7389,36		
Total	23	338695,59			

Coefficiente de variação = 38,80%

Tabela 15 Análise de variância para a relação AV/AT no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	0,37	0,03	3,26	0,0269
Erro	12	0,12	0,01		
Total	23	0,50			

Coefficiente de variação = 46,71%

As médias e comparações de médias referentes às alcalinidades parcial, intermediária e total são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 Médias referentes à alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade total (AT) no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	AP mg CaCO ₃ L ⁻¹	AI mg CaCO ₃ L ⁻¹	AT mg CaCO ₃ L ⁻¹
1,23	438,50 a	328,75 Ab	767,25 ab
1,54	731,50 abc	253,00 A	984,50 bc
1,84	710,17 abc	261,75 A	971,92 bc
2,45	693,08 abc	278,08 Ab	971,17 bc
3,40	710,33 abc	340,17 Ab	1050,50 cd
4,96	653,30 abc	414,42 Ab	1067,80 cd
6,01	949,00 bc	316,10 Ab	1265,50 de
8,11	1008,20 c	425,90 Ab	1434,10 e
10,14	894,60 bc	477,20 B	1371,80 e
12,39	901,90 bc	440,20 Ab	1342,10 e
14,79	575,80 ab	364,60 Ab	940,30 abc
16,43	397,50 a	338,10 Ab	735,60 a

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

A AP e a AT apresentam os maiores valores entre as cargas 6,11 e 12,39 g DQO L⁻¹ d⁻¹, portanto, coincidem com as cargas em que ocorrem as maiores concentrações do íon Ca²⁺ e apresentam tendência de diminuição a partir da penúltima carga. A AI, por sua vez, manteve-se com valores estatisticamente semelhantes durante todo o experimento.

A alcalinidade de uma amostra de água se deve principalmente aos carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. O bicarbonato é uma forma iônica de gás carbônico e é o resultado da combinação química que dissolveu CO₂ com o íon hidróxido da água. Quando o pH está entre 4,4 e 8,3, a alcalinidade é devido aos bicarbonatos. Quando o pH está entre

8,3 e 9,4, a alcalinidade é devido aos carbonatos e bicarbonatos. Quando o pH é maior que 9,4, a alcalinidade é devido aos hidróxidos e carbonatos. Segundo Chernicharo (2007), na faixa de pH entre 6,0 e 7,5, a capacidade de tamponamento do sistema anaeróbio é quase completamente dependente do sistema gás carbônico/alcalinidade. No caso deste experimento, o efluente do reator manteve-se dentro dessa faixa de pH, o que indica que a alcalinidade foi predominante devido ao gás carbônico. E ainda, o tamponamento foi resultado da alcalinidade gerada no sistema, já que o afluente apresentava baixos valores de alcalinidade total (entre 195,33 e 367,83 mg CaCO₃ L⁻¹), se comparados aos valores de alcalinidade total, observados no efluente (735,60 a 1434,10 mg CaCO₃ L⁻¹).

Segundo Ripley et al. (1985, *apud* LUIZ et al., 1996), valores de AI/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de tratamento anaeróbio. Neste experimento, o valor médio da relação AI/AP, considerando todas as cargas aplicadas, foi de 0,49, ou seja, acima do limite referido. No entanto, tal limite depende das particularidades de cada água residuária a ser tratada (CHERNICHARO, 2007) e parece não ter interferido na eficiência da funcionalidade do sistema neste experimento.

Conforme Chernicharo (2007), a AP (alcalinidade bicarbonato) é fundamental para a manutenção do pH na faixa ótima para as arqueas metanogênicas, enquanto a AI (alcalinidade dos ácidos voláteis) tem pouca importância na digestão anaeróbia. Neste experimento, os valores de AP foram consideravelmente altos, o que pode ter ocorrido devido à liberação dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ pela dissolução das pedras de calcário.

Ribas (2003) observou AT média de 8400 mg CaCO₃ L⁻¹ em reator acidogênico de estabilização de manipueira com pedras de calcário dolomítico e média de 16702,5 mg CaCO₃ L⁻¹ em reator metanogênico tratando o efluente do reator acidogênico. Oliveira (2007) obteve AT entre 870 e 1008 mg CaCO₃ L⁻¹, enquanto Ribas e Barana (2003), ao manterem o fixo o TDH em quatro dias, com variação da carga orgânica (0,48, 0,86, 1,65 e 2,46 g DQO L⁻¹ d⁻¹), obtiveram AT entre 642 a 1555 mg CaCO₃ L⁻¹. Os valores de AT neste experimento coincidem com os valores obtidos por Oliveira (2007) e Ribas e Barana (2003), mas são muito inferiores aos mencionados por Ribas (2003), embora neste experimento tenha sido utilizada a mesma relação de pedras de calcário por volume de manipueira (50%).

Na Figura 8, apresentam-se os parâmetros AP, AI, AT e as concentrações dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ no efluente do reator em relação às cargas aplicadas.

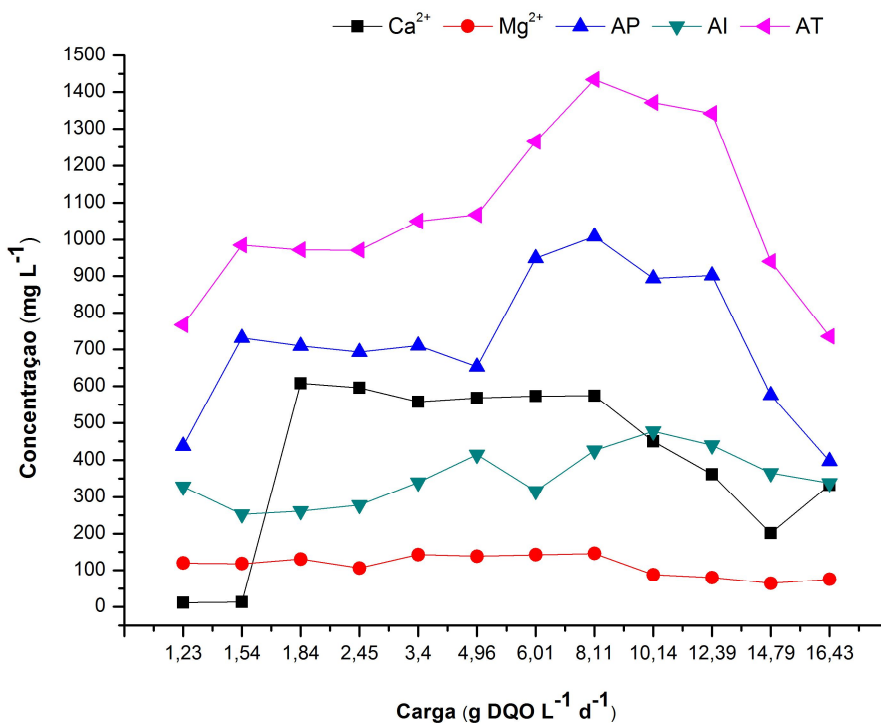


Figura 8 Alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT) e concentrações dos íons cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺) no efluente do reator em relação às cargas aplicadas.

Na Figura 8, observam-se os altos níveis de alcalinidade e de Ca²⁺ no efluente do reator. No entanto, além do íon Ca²⁺, o íon Mg²⁺, embora em baixas concentrações no efluente do reator, também pode ser responsável pelo fornecimento de alcalinidade ao sistema, considerando sua existência dentro do reator, por ter ficado retido.

Na Tabela 17, são apresentadas as médias de acidez volátil e a relação acidez volátil/alcalinidade total no efluente do reator correspondentes às cargas aplicadas bem como a comparação de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para a AV/AT.

Tabela 17 Médias referentes à acidez volátil (AV) e relação acidez volátil/alcalinidade total (AV/AT) no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e de comparação de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para a relação AV/AT

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	AV mg CH ₃ COOH L ⁻¹	AV/AT
1,23	327,10 ab	0,43 ab
1,54	134,00 ab	0,14 ab
1,84	118,32 ab	0,12 ab
2,45	90,50 a	0,09 ab
3,40	80,91 a	0,08 a
4,96	235,77 ab	0,22 ab
6,01	193,00 ab	0,16 ab
8,11	185,30 ab	0,13 ab
10,14	330,60 ab	0,24 ab
12,39	384,54 b	0,29 ab
14,79	223,60 ab	0,24 ab
16,43	355,00 ab	0,49 b

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

A acidez volátil manteve-se entre 80,91 e 384,54 mg CH₃COOH L⁻¹. Ribas (2003) relata AV média de 10476 mg CH₃COOH L⁻¹ em reator acidogênico de estabilização de manipueira com pedras de calcário dolomítico, e média de 16805 mg CH₃COOH L⁻¹ em reator metanogênico tratando o efluente do reator acidogênico. Oliveira (2003) obteve valores de AV entre 551 e 707 mg CH₃COOH L⁻¹ e Ribas e Barana (2003) obtiveram AV entre 1654 e 5366 mg CH₃COOH L⁻¹. Nos trabalhos citados, os valores de AV são bastante superiores aos valores observados neste experimento. Comparando-se aos resultados deste experimento, a média de AV, obtida por Ribas e Barana (2003), foi 14,11 vezes maior.

A AV, neste experimento, manteve-se em níveis próximos da faixa recomendada para reatores estáveis (100 a 300 mg CH₃COOH L⁻¹) e que possibilitaram a manutenção da alcalinidade de forma a não haver quedas de pH. Assim, o sistema anaeróbio pôde se manter estável, como pode ser observado nos valores da relação acidez volátil/alcalinidade total.

As relações AV/AT em todas as cargas mantiveram-se entre 0,08 e 0,49. Os valores intermediários a esses dados não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância. Os valores de AV/AT observados ao longo de todo o experimento respeitam o valor da relação considerada limite para a estabilidade do sistema de digestão anaeróbia (abaixo de 0,5). No entanto, em reator metanogênico, Ribas (2003) relata AV/AT de 1,25 em reator acidogênico de estabilização de manipueira com pedras de calcário dolomítico, e 0,96 e 1,05 em reator metanogênico tratando o efluente do reator acidogênico. Oliveira (2007) relata valores de AV/AT entre 0,56 e 0,82 e Ribas e Barana (2003) obtiveram AV/AT entre 1,76 e 6,03. Nenhuma das autoras relata instabilidade dos sistemas de tratamento. Ao operar um reator de mesma configuração daquele utilizado neste experimento e também com altas cargas de alimentação, porém com meio suporte de bambu, Watthier (2011) relata

AV/AT de 1,19 na carga 12,359 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Porém, observa AV/AT de 0,35 na carga seguinte (15,158 g DQO L⁻¹ d⁻¹), demonstrando, como neste trabalho, que é possível manter baixas relações AV/AT quando se opera com altas cargas.

Na Figura 9, estão apresentados os parâmetros AT, AV e AV/AT no efluente do reator em relação às cargas aplicadas.

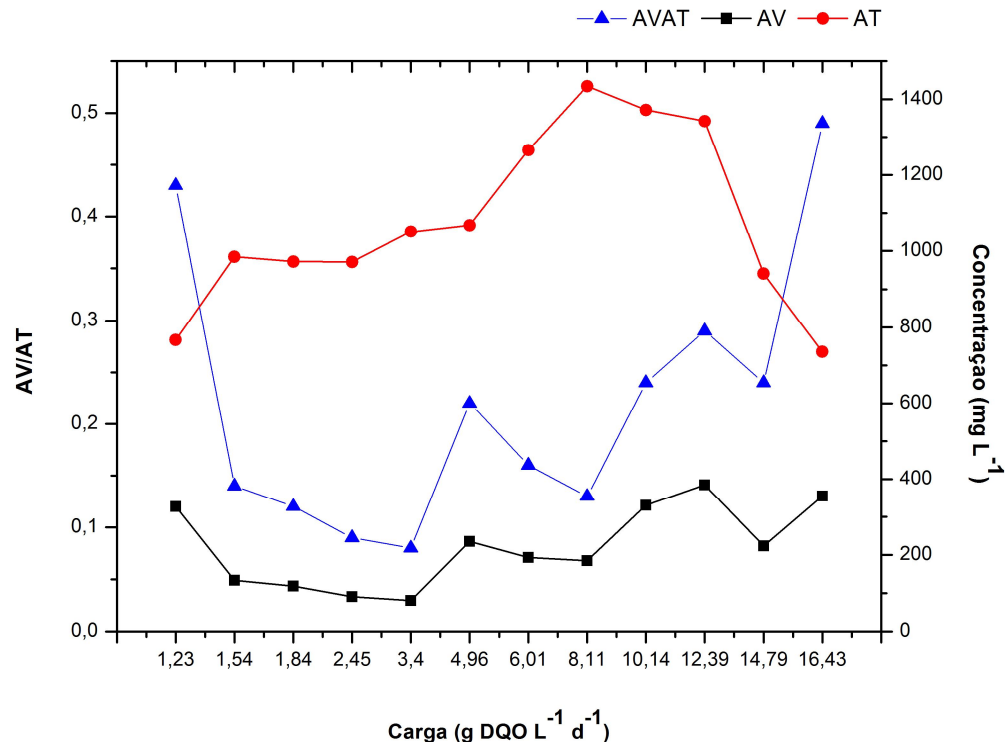


Figura 9 Alcalinidade total (AT), acidez volátil (AV) e relação acidez volátil/alcalinidade total (AV/AT) no efluente do reator em relação às cargas aplicadas.

Na Figura 9, verifica-se que os níveis de acidez mantiveram-se inferiores aos de alcalinidade durante todo o experimento, garantindo as baixas relações AV/AT. Na última carga, observa-se a queda de alcalinidade e o incremento de acidez bem como a maior relação AV/AT. Isto indica que, a partir da referida carga, o reator poderia passar a operar com menor estabilidade, sem, contudo, resultar em decréscimos na eficiência de tratamento ou em colapso do sistema, posto que, durante todo o experimento, o mesmo mostrou rápida estabilização nos momentos de aumento de carga.

5.1.3 Concentrações de ácidos graxos voláteis

Os dados referentes às concentrações dos ácidos láctico, acético e propiônico apresentaram normalidade pelo teste Kolmogorov-Smirnov depois que passam por transformação de acordo com o teste Johnson. Todos os parâmetros apresentam homocedasticidade de variâncias pelo teste Barlett. Não foi detectada presença de ácido butírico em nenhuma das cargas aplicadas.

Nas Tabelas 18, 19 e 20, são apresentadas as análises de variância para as concentrações dos ácidos graxos voláteis, em que os p-valores para os três ácidos foram estatisticamente significativos.

Tabela 18 Análise de variância para as concentrações de ácido láctico no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	71138,58	6467,14	7,37	0,0000
Erro	24	21073,38	878,06		
Total	35	92211,96			

Coeficiente de variação = 27,81%

Tabela 19 Análise de variância para as concentrações de ácido acético no efluente

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	60621,78	5511,07	6,30	0,0001
Erro	24	21268,77	886,20		
Total	35	81890,55			

Coeficiente de variação = 13,72%

Tabela 20 Análise de variância para as concentrações de ácido propiônico no efluente

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	75985,10	6907,74	11,01	0,0000
Erro	24	15060,14	627,50		
Total	35	91045,24			

Coeficiente de variação = 34,41%

Na Tabela 21, apresentam-se as médias referentes às concentrações dos ácidos láctico, acético e propiônico no efluente do reator correspondentes às cargas aplicadas e as comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 21 Médias referentes às concentrações dos ácidos láctico, acético e propiônico no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	Ácido láctico mg L ⁻¹	Ácido acético mg L ⁻¹	Ácido propiônico mg L ⁻¹
1,23	163,80 c	286,60 c	138,60 De
1,54	117,94 bc	191,07 ab	51,75 Abc
1,84	105,47 b	182,88 ab	50,92 abc
2,45	119,38 bc	190,17 ab	31,52 Ab
3,40	- -	170,59 a	30,53 Ab
4,96	128,19 bc	269,12 bc	100,20 Bcde
6,01	135,70 bc	268,10 bc	55,39 Abc
8,11	131,70 bc	186,77 ab	- -
10,14	113,86 b	260,16 bc	150,00 E
12,39	135,49 bc	227,90 abc	119,80 cde
14,79	117,89 bc	200,30 abc	74,60 bcd
16,43	113,36 b	170,70 a	89,40 bcde

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

As concentrações dos ácidos láctico e acético mantiveram-se entre 105,47 e 163,80 mg L⁻¹ e 170,59 e 286,60 mg L⁻¹, respectivamente. As maiores concentrações destes ácidos ocorreram na primeira carga aplicada ao reator. As concentrações de ácido propiônico variaram de 30,53 a 150,00 mg L⁻¹.

Em condições reais de operação, a concentração de ácidos pode variar significativamente em função da ocorrência de picos da carga orgânica. Na prática, esta concentração varia desde valores próximos a zero (reator subcarregado) até valores de 2000 mg L⁻¹ ou superiores, o que dificulta a definição de dosagem mínima de agente neutralizante, com conseqüente custo adicional de operação (LUIZ et al., 1996).

O acúmulo de AGV 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).

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.

Em reator de estabilização de manipueira com pedras de calcário dolomítico, Ribas (2003) obteve valores de ácido acético de 29230 mg L⁻¹, ácido láctico de 360 mg L⁻¹ e ácido propiônico de 223 mg L⁻¹, superiores às médias obtidas nesse experimento, por se tratar de reator acidogênico. Já em reator metanogênico, Ribas (2003) obteve média de ácido acético

inferior à deste experimento (70 mg L^{-1}), média de ácido propiônico superior (2150 mg L^{-1}) e não detectou presença de ácido láctico.

No entanto, apesar da ocorrência dos AGV no efluente do reator neste experimento, não foram constatados acúmulos a ponto de ocorrer consumo da alcalinidade e quedas de pH. Assim, o sistema anaeróbio mostrou-se estável durante o experimento e os resultados indicam tendência de redução a partir da carga $12,39 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, logo, é indicativo de um maior consumo de ácido acético e maior conversão do ácido propiônico pelas bactérias metanogênicas.

Na Figura 10, apresentam-se a AV e concentrações dos ácidos láctico, acético e propiônico no efluente do reator, correspondentes às cargas aplicadas.

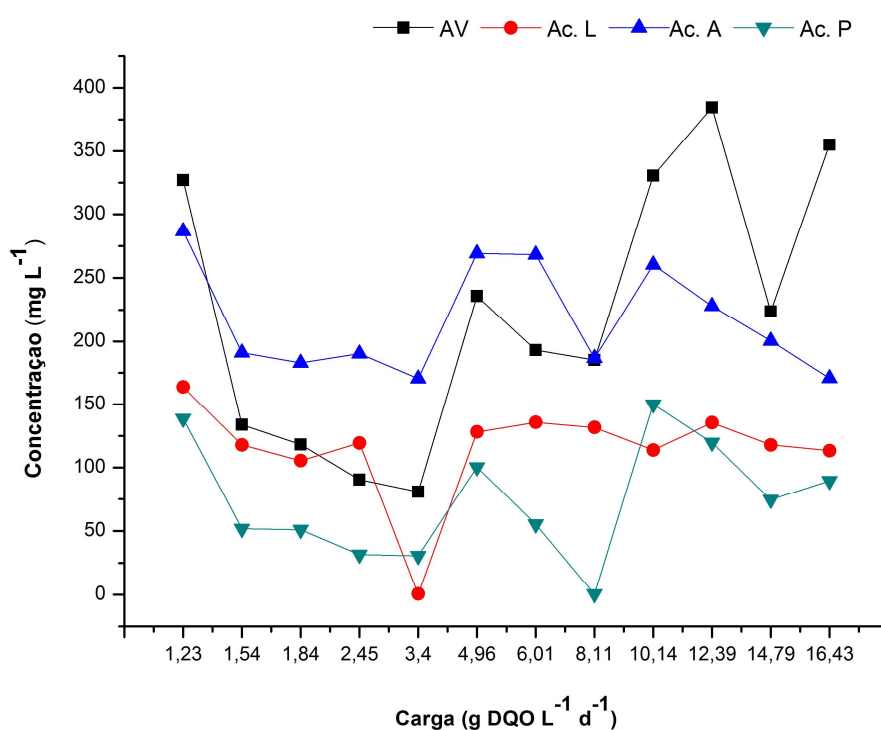


Figura 10 Acidez volátil (AV) e concentrações dos ácidos láctico (Ac. L), acético (Ac. A) e propiônico (Ac. P) no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas.

Na Figura 10, observa-se que os menores valores de AV coincidem com as menores concentrações de ácidos. A razão para isto é que a acidez diminui devido à utilização dos ácidos graxos pelas bactérias (LEITE et al., 2004). A partir da carga $10,14 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, nota-se a diminuição da concentração de ácido acético, indicando maior consumo pelas bactérias metanogênicas.

5.2 Eficiência do sistema quanto à remoção de sólidos, remoção de matéria orgânica e produção de biogás

5.2.1 Remoção de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis

Os dados referentes às porcentagens de remoção de sólidos totais, totais fixos e totais voláteis apresentam distribuição normal pelo teste Anderson-Draling. As variâncias são homocedásticas pelo teste Barlett para ST e STF não transformados e para STV transformados pelo teste Box-Cox.

Na Tabela 22, é apresentada a análise de variância para o parâmetro STV, o único a apresentar significância estatística (p-valor menor que 0,05).

Tabela 22 Análise de variância para sólidos totais voláteis no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	265,65	24,15	4,20	0,0102
Erro	12	69,04	5,75		
Total	23	334,69			

Coefficiente de variação = 2,57%

Na Tabela 23, apresentam-se as médias referentes às porcentagens de remoção de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis no efluente do reator em relação às concentrações desses na manipueira, correspondentes às cargas aplicadas, bem como a comparação de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para o parâmetro STV.

Tabela 23 Médias referentes às remoções de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV) no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e comparação de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para STV

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	ST %	STF %	STV %)	
1,23	85,74	17,17	98,83	C
1,54	88,72	41,50	97,73	BC
1,84	85,36	43,70	93,32	Abc
2,45	78,41	36,84	86,35	A
3,40	84,23	24,50	95,64	Abc
4,96	79,33	31,61	89,17	Ab
6,01	82,44	24,40	93,50	Abc
8,11	86,84	62,44	91,49	Abc
10,14	84,15	33,42	93,81	Abc
12,39	83,42	20,56	95,39	Abc
14,79	88,02	54,99	94,31	Abc
16,43	81,48	40,59	91,57	Abc

Letras iguais na coluna correspondem a médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

As médias de remoção de sólidos totais ficaram entre 78,41 e 88,72% e as médias de remoção de sólidos totais fixos entre 17,17 e 62,44%. As médias de ambos os parâmetros não apresentaram diferença estatística pelo teste Tukey a 5% de significância. A menor remoção de sólidos totais voláteis foi de 35 (na carga 2,45 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e a maior de 98,83% (na carga 1,23 g DQO L⁻¹ d⁻¹), porém, as demais médias não diferiram estatisticamente entre si.

Em reator metanogênico tratando manipueira estabilizada com pedras de calcário dolomítico, Ribas (2003) relata remoções de 41,5% de ST, 16,5% STF e 50,5% STV. Ribas e Barana (2003) obtiveram 49,20% de remoção de ST e 76,10% de remoção de STV (em reator anaeróbio em que foram aplicadas diferentes cargas orgânicas e diferentes TDH) e remoções de 49,34% e 58,55% para ST e STV, respectivamente (em reator anaeróbio operando sob um único TDH com diferentes cargas orgânicas). Torres (2009), ao utilizar reatores de mesma configuração daquele utilizado neste experimento, porém com meio suporte diferente (bambu e PVC) e cargas orgânicas de até 3,05 g DQO L⁻¹ d⁻¹, observou remoções de 71,18 a 85,57% de ST e remoções de 89,94 a 93,45% de STV. Os resultados de remoção de sólidos neste experimento mostram-se superiores aos obtidos por Ribas (2003) e Ribas e Barana (2003) e assemelham-se aos relatados por Torres (2009), mostrando-se satisfatórios no tratamento anaeróbio.

5.2.2 Remoção de matéria orgânica

Os dados de DQO removida bruta apresentaram normalidade pelo teste Kolmogorov-Smirnov, todavia, os dados de DQO solúvel removida precisaram passar por transformação pelo teste Box-Cox para apresentarem normalidade pelo teste Kolmogorov-Smirnov.

Na Tabela 24, é apresentada a análise estatística exploratória referente à remoção de matéria orgânica no efluente do reator em termos de DQO. A DQO bruta removida refere-se à DQO do efluente bruto em relação à DQO da manipueira bruta aplicada ao reator e a DQO solúvel removida refere-se à DQO do efluente centrifugado em relação à DQO da manipueira bruta aplicada.

Tabela 24 Médias, desvios padrão (Desv. Padr.), variâncias (Var.) e coeficientes de variação (Coef. Var.) referentes às remoções de matéria orgânica no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	Parâmetros	DQO bruta _{removida}			DQO solúvel _{removida}				
		Médias %	Desv. Padr.	Var.	Coef. Var	Médias %	Desv. Padr.	Var.	Coef. Var.
1,23		84,93	4,55	20,75	5,36	95,22	0,391	0,153	0,41
1,54		92,33	0,182	0,033	0,20	94,16	0,462	0,213	0,49
1,84		92,40	0,389	0,151	0,42	94,69	0,336	0,113	0,36
2,45		94,33	0,191	0,037	0,20	97,55	0,375	0,141	0,38
3,4		87,18	9,67	93,48	11,09	92,35	5,47	29,90	5,92
4,96		73,34	9,29	86,34	12,67	90,00	0,519	0,269	0,58
6,01		86,45	5,93	35,20	6,86	96,72	0,347	0,120	0,36
8,11		87,51	4,97	24,68	5,68	95,29	0,100	0,0100	0,11
10,14		88,26	0,232	0,054	0,26	95,45	0,147	0,021	0,15
12,39		85,92	0,572	0,327	0,67	96,23	0,197	0,039	0,20
14,79		83,78	2,20	4,86	2,63	94,37	0,965	0,932	1,02
16,43		85,86	0,0490	0,0024	0,06	93,14	0,0441	0,0019	0,05

Na Tabela 24, verifica-se que as maiores remoções de DQO bruta ocorreram nas cargas 1,54, 1,84 e 2,45 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A remoção de DQO bruta apresentou quedas nas cargas 3,40 e 4,96 g DQO L⁻¹ d⁻¹, mas aumentaram novamente nas cargas posteriores.

O mesmo comportamento é observado em relação à remoção de DQO solúvel, que apresenta o maior valor de remoção na carga 2,45 g DQO L⁻¹ d⁻¹, queda nas cargas 3,4 e 4,96 g DQO L⁻¹ d⁻¹ (porém menos acentuada que aquela observada para a DQO bruta) e um aumento nas cargas posteriores até a carga 14,79 g DQO L⁻¹ d⁻¹, quando se observa uma tendência de diminuição nas remoções.

Nas cargas 3,4 e 4,96 g DQO L⁻¹ d⁻¹, são observados os maiores valores de desvio padrão e coeficiente de variação para as remoções de DQO bruta e solúvel. Isso se deve porque o maior e o menor valor de DQO nessas cargas serem bastante discrepantes. Já a carga 16,43 g DQO L⁻¹ d⁻¹ apresenta os menores valores de desvio padrão e coeficiente de variação para as remoções de DQO, posto que os valores de DQO nesta carga são muito próximos entre si. Os valores de desvio padrão e coeficiente de variação nas cargas citadas são consideravelmente diferentes dos demais, que não apresentam grandes variações entre si. Por esta razão, as variâncias também apresentam valores muito diferentes e não são, portanto, homocedásticas. Assim, não foi possível realizar o teste ANOVA e o teste de comparação de médias para o parâmetro remoção de matéria orgânica. Portanto, optou-se por discutir os dados com base apenas nas médias das porcentagens de remoção.

Os resultados de remoção de DQO bruta, apresentados na Tabela 24, são superiores aos relatados por Ribas (2003), cuja média de remoção total foi de 53,90% (somando a remoção no reator acidogênico para estabilização de manipueira com pedras de calcário dolomítico – 12,9% à remoção no reator metanogênico tratando a manipueira estabilizada – 41%). Da mesma forma, neste experimento, as remoções de DQO são

superiores àquelas relatadas por Oliveira (2007), que foram de 37 a 46%. No entanto, a autora não determina se a calha anaeróbia contendo pedras de calcário comportou-se como reator acidogênico (nesse caso, as porcentagens de remoção podem ser consideradas altas) ou como reator de fase única (em que as remoções são consideradas muito baixas). Ribas e Barana (2003) obtiveram médias de remoção de DQO de 61,95% (quando testaram diferentes TDH e cargas orgânicas) e 48,18% (ao testarem TDH fixo). Esses valores também estão abaixo dos obtidos neste experimento.

No entanto, Torres (2009) apresenta remoções de DQO de 97,558 a 98,862%; Kuczman et al. (2011) relata média de remoção de 96,82% (ao trabalharem com cargas orgânicas de até 2,96 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e Pinto e Cabello (2011) relatam eficiência de remoção de matéria orgânica de até 89,8%, somando-se as remoções decorrentes das fases acidogênica e metanogênica separadas. Os resultados desses autores são superiores aos apresentados na Tabela 24, porém, tais autores empregaram cargas orgânicas inferiores às atingidas neste experimento.

Em efluente de reator anaeróbio de chicanas que operou no tratamento de manipueira proveniente do processamento de mandioca para produção de farinha, com cargas de até 2 g DQO L⁻¹ d⁻¹, Ferraz et al. (2009) obtiveram 92% de remoção de matéria orgânica quando o reator operou com DQO de 2000 a 5000 mg.L⁻¹, e 83% quando a DQO era de 7000 mg L⁻¹. Watthier (2011) obteve as menores porcentagens de remoção de matéria orgânica (94,54 e 92,98%) em reator preenchido com bambu quando utilizou as maiores cargas da alimentação do reator (12,394 e 15,158 g DQO L⁻¹ d⁻¹). Ainda assim, esses valores são superiores aos detectados neste experimento, nas três últimas cargas, que se assemelham àquelas empregadas por Watthier (2011). Ao contrário de Ferraz (2009) e Watthier (2011), não foram detectadas quedas acentuadas nas remoções de DQO neste experimento, devido aos aumentos de carga, com exceção da carga 4,96 g DQO L⁻¹ d⁻¹, que apresenta a menor porcentagem de remoção.

Na Figura 11, representam-se as médias de DQO bruta e DQO solúvel, removidas em cada carga orgânica aplicada no reator.

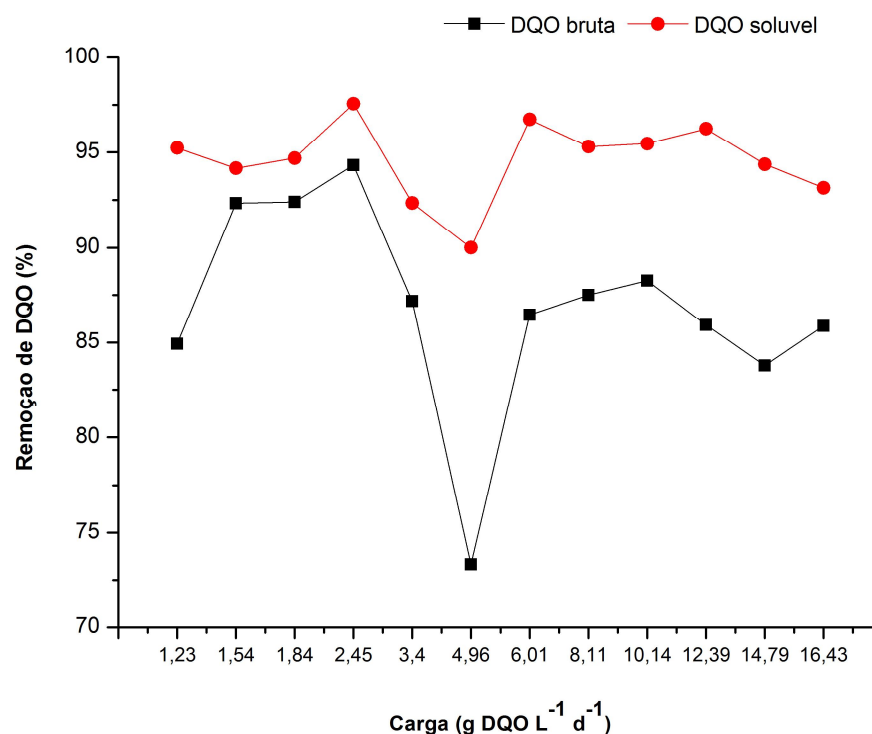


Figura 11 Remoção de DQO bruta e DQO solúvel no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas.

Na Figura 11, nota-se uma tendência de diminuição na remoção de DQO solúvel a partir da carga 12,39 g DQO L⁻¹ d⁻¹, enquanto a remoção de DQO bruta oscilou na faixa entre 83 e 85%, a partir da carga citada. A DQO solúvel apresenta valores superiores aos de DQO bruta, pois representa a remoção de DQO sem a fração correspondente à biomassa arrastada do reator, que foi eliminada do efluente no processo de centrifugação do mesmo.

Embora o tratamento anaeróbio ofereça condições satisfatórias de remoção de matéria orgânica da manipueira, como mostrado neste e em outros trabalhos, em que a remoção pode ser maior que 90%, o efluente não se enquadra nas condições de lançamento de efluentes líquidos provenientes de indústrias de beneficiamento de mandioca, estabelecidas pela Resolução SEMA 70/2009. A resolução 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. Neste trabalho, o efluente do reator apresenta valores de DQO de até 2,95 g L⁻¹, como observado na tabela 25.

Tabela 25 Médias de DQO afluente e DQO efluente do reator, correspondentes às cargas aplicadas

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	DQO _{afluente} g O ₂ L ⁻¹	DQO _{efluente} g DQO L ⁻¹ d ⁻¹
1,23	12,272	1,85
1,54	12,272	0,94
1,84	12,272	0,94
2,45	12,272	0,69
3,40	15,025	1,92
4,96	8,387	2,24
6,01	17,908	2,43
8,11	17,908	2,95
10,14	17,908	2,10
12,39	17,908	2,52
14,79	13,064	2,84
16,43	13,064	1,84

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.

5.2.3 Produção de biogás

Os dados de produção bruta de biogás apresentam normalidade pelo teste Anderson-Darling e os dados de produção específica apresentam normalidade pelo teste Kolmogorov-Smirnov. Os dados dos dois parâmetros apresentam homocedasticidade de variâncias pelo teste Barlett.

Nas Tabelas 26 e 27, são apresentadas as análises de variância para as produções bruta e específica de biogás, nas quais os p-valores são significativos.

Tabela 26 Análise de variância para a produção bruta de biogás

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	348,35	43,54	113,86	0,0000
Erro	12	3,44	0,38		
Total	23	351,80			

Coefficiente de variação = 6,85%

Tabela 27 Análise de variância para a produção específica de biogás

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	0,06	0,01	10,15	0,0011
Erro	12	0,01	0,00		
Total	23	0,06			

Coefficiente de variação = 16,99%

Na Tabela 28, apresentam-se as médias e comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade, referentes à produção bruta e à produção específica de biogás (em função da DQO consumida), correspondentes às cargas aplicadas no reator. Os dados constam a partir da carga 2,45 g DQO L⁻¹ d⁻¹, posto que nas cargas anteriores não foi possível computar a produção devido à existência de vazamentos no sistema.

Tabela 28 Médias referentes às produções bruta e específica de biogás no efluente do reator, correspondentes às cargas aplicadas e comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	Produção Bruta L d ⁻¹	Produção Específica L biogás g DQO _{removida} ⁻¹
2,45	2,52 a	0,12 ab
3,40	1,93 a	0,08 a
4,96	8,06 b	0,28 c
6,01	7,40 b	0,18 b
8,11	9,65 b	0,16 ab
10,14	9,42 b	0,13 ab
12,39	14,48 c	0,17 ab
14,79	13,53 c	0,14 ab
16,43	14,24 c	0,13 ab

Letras iguais na coluna correspondem a médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

A produção bruta de biogás foi crescente com o decorrer dos aumentos de carga no reator, enquanto a produção de biogás em função da DQO consumida teve seu menor valor na carga 3,40 g DQO L⁻¹ d⁻¹, passando para o maior valor na carga seguinte e estabilizando nas demais, até o final do experimento.

O rendimento de biogás obtido por Ribas (2003) foi de 16,0 L d⁻¹, o qual corresponde a 0,5 L biogás g COT_{consumido}⁻¹, no tratamento de manipueira estabilizada com calcário. A produção bruta de biogás, neste experimento, chegou ao valor médio de 14,08 L d⁻¹ nas três últimas cargas, não muito obstatante da produção verificada por Ribas (2003). No entanto, a produção específica média neste experimento (0,12 L biogás g DQO_{removida}⁻¹) é significativamente inferior àquela verificada pela referida autora.

Torres (2009) obteve valores de produção específica de biogás entre 0,527 e 0,985 L biogás g DQO_{removida}⁻¹. A média de produção específica obtida pelo referido autor foi 4,25 vezes maior que a média de produção de biogás neste experimento. Da mesma forma, Kuczman et al. (2011), ao operarem um reator de mesma configuração daquele utilizado

neste experimento, porém sem o uso de meio-suporte e seguindo o mesmo procedimento de condução do processo (com o aumento das cargas de alimentação e diminuição dos TDH), obtiveram rendimento médio de 0,53 L gás L⁻¹ d⁻¹.

5.3 Potencial do efluente como biofertilizante

5.3.1 Concentrações de nitrogênio total, fósforo e potássio no efluente do reator

Os dados de concentrações de nitrogênio total e fósforo total apresentam distribuição normal pelo teste Anderson-Darling após passarem por transformação pelo teste Johnson e os dados de concentração de potássio não necessitam de transformação para passarem no teste de normalidade de Anderson-Darling. Os dados de remoção de NTK apresentam normalidade pelo teste Kolmogorov-Smirnov e os dados de remoção de P e aumento de K apresentam normalidade pelo mesmo teste após transformação pelo teste Johnson. Todos os parâmetros apresentam homocedasticidade de variâncias pelo teste Barlett.

Nas Tabelas 29 e 30, estão apresentadas as análises de variância para as concentrações de NTK e de PT no efluente do reator e nas Tabelas 31 e 32, para as porcentagens de remoções de nitrogênio e fósforo, respectivamente. As ANOVAS, para as concentrações K no efluente do reator e para as porcentagens de aumento de potássio, não apresentaram p-valor significativo, portanto, não foram apresentadas neste trabalho.

Tabela 29 Análise de variância para as concentrações de nitrogênio total no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	94430,62	8584,60	14,77	0,0000
Erro	24	13952,59	581,36		
Total	35	108383,21			

Coefficiente de variação = 14,86%

Tabela 30 Análise de variância para as concentrações de fósforo total no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	413,06	37,55	2,37	0,0377
Erro	24	380,99	15,874		
Total	35	794,05			

Coefficiente de variação = 26,88%

Tabela 31 Análise de variância para as remoções de nitrogênio total no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	5247,03	477,00	4,44	0,0011
Erro	24	2580,31	107,51		
Total	35	7827,35			

Coefficiente de variação = 31,18%

Tabela 32 Análise de variância para as remoções de fósforo total no efluente do reator

Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Tratamentos	11	19104,88	1736,81	8,45	0,0000
Erro	24	4935,93	205,66		
Total	35	24040,81			

Coefficiente de variação = 41,01%

Na Tabela 33, apresentam-se as médias das concentrações de nitrogênio total, fósforo total e potássio no efluente do reator, em relação às concentrações desses elementos na manipueira, correspondentes às cargas de alimentação, bem como a comparação de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para as concentrações de nitrogênio. Na Tabela 34, apresentam-se as porcentagens de aumento nas concentrações de nitrogênio total, remoção nas concentrações de fósforo total e aumento nas concentrações de potássio no efluente do reator, correspondentes às cargas aplicadas e as comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para as porcentagens de remoção de nitrogênio total e fósforo total.

Tabela 33 Médias referentes às concentrações de nitrogênio total, fósforo total e potássio no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e a comparação de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para as concentrações de nitrogênio total

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	Nitrogênio mg L ⁻¹	Fósforo mg L ⁻¹	Potássio mg L ⁻¹
1,23	168,70 abc	19,34 Ab	474,97
1,54	122,97 abc	13,44 Ab	481,32
1,84	129,03 abc	14,31 Ab	453,17
2,45	105,70 a	12,13 Ab	497,88
3,40	109,90 a	16,28 Ab	502,61
4,96	159,37 abc	18,90 Ab	567,15
6,01	271,80 e	21,08 B	610,96
8,11	245,70 de	14,10 Ab	678,62
10,14	187,13 bcd	9,51 A	543,47
12,39	189,47 cd	13,00 Ab	571,47
14,79	139,50 abc	15,19 Ab	460,70
16,43	117,60 ab	10,60 Ab	401,17

Letras iguais na coluna correspondem às médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

Tabela 34 Médias referentes às porcentagens de remoção nas concentrações de nitrogênio total ($NTK_{remoção}$) e fósforo total ($PT_{remoção}$) e aumento nas concentrações de potássio ($K_{aumento}$) no efluente do reator correspondente às cargas aplicadas e comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de probabilidade para as porcentagens de remoção de nitrogênio total e fósforo total

Cargas g DQO L ⁻¹ d ⁻¹	$NTK_{remoção}$ %	$PT_{remoção}$ %	$K_{aumento}$ %
1,23	15,40 a	- -	43,8
1,54	38,36 ab	15,16 Abc	45,72
1,84	35,32 ab	9,65 Ab	37,20
2,45	51,45 b	51,50 Bcd	6,10
3,40	49,52 b	34,90 Abcd	7,10
4,96	34,01 ab	- -	26,20
6,01	17,90 a	33,20 abcd	43,10
8,11	25,79 ab	55,34 cd	59,00
10,14	43,48 ab	69,86 d	27,30
12,39	42,78 ab	58,80 d	33,90
14,79	15,90 a	35,90 abcd	38,70
16,43	29,11 ab	55,26 cd	20,80

Letras iguais na coluna correspondem a médias estatisticamente iguais ao nível de 5% de significância.

As concentrações de nitrogênio total no efluente do reator variaram de 105,70 a 271,83 mg L⁻¹, porém, a maior concentração ocorreu na carga 6,01 g DQO L⁻¹ d⁻¹. O mesmo ocorreu em relação às concentrações de fósforo total, que variaram de 9,51 a 21,08 mg L⁻¹. As médias das concentrações de potássio não apresentaram diferenças estatísticas, contudo, pode-se notar que aumentaram da primeira carga aplicada ao reator até a carga de 8,11 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e, em seguida, diminuíram (Tabela 32).

As baixas concentrações de fósforo total no efluente devem-se, provavelmente, à precipitação de fósforo pela geração de fosfato de cálcio (MORSE et al., 1998). Strang & Wareham (2006) sugerem que, em tanque de estabilização de esgoto doméstico contendo pedras de calcário como filtro, ocorre precipitação de fósforo no lodo como hidroxapatita de cálcio. Segundo os autores, o magnésio também é um cátion que pode precipitar fósforo. A biomassa também é responsável por assimilar apreciáveis quantidades de nutrientes e seus derivados, como o fosfato. Parizotto (1999) observou a remoção de fosfato superior a 60% em lagoas de estabilização para tratamento de manipueira e cita que as eficiências de remoção do fosfato alcançadas nessas lagoas denotam a assimilação desse pela biomassa.

Uma das principais desvantagens da tecnologia anaeróbia está relacionada à remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e patógenos (AQUINO & CHERNICHARO, 2005). Observa-se (Tabela 33) que os elementos nitrogênio e fósforo sofreram reduções no efluente do reator em relação às concentrações na manipueira de entrada. As remoções de nitrogênio variaram de 15,4 a 51,45%. Nas cargas 1,23 e 4,96 g DQO L⁻¹ d⁻¹ houve aumentos de 22,05 e 14,6% nas concentrações de fósforo, respectivamente, e nas demais cargas ocorreram remoções que variaram de 9,65 a 69,86%. As concentrações de potássio,

por sua vez, aumentaram em todas as cargas em relação às concentrações desse elemento na manipueira de entrada (variação de 6,1 a 59,0%), bem como relata Ribas (2003).

A predominância do íon potássio entre os constituintes minerais da manipueira tem implicação direta no desequilíbrio dos cátions básicos no solo porque há um aumento da saturação desse elemento e predisposição para a lixiviação de Ca^{2+} e Mg^{2+} causando indisponibilidade para as plantas. Um investigação sobre os efeitos residuais da aplicação da manipueira em solo (tipo distrófico, textura argilosa) mostrou que o excesso de potássio causou indisponibilidade de Mg^{2+} para as plantas na dose de $160 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ após 90 dias da aplicação (FIORETTO, 2000, *apud* CEREDA, 1994).

Ribas et al. (2010) obtiveram concentrações de 1960 mg L^{-1} de N, 40 mg L^{-1} de P_2O_5 e 1420 mg L^{-1} de K_2O , respectivamente, em efluente de reator metanogênico que tratou efluente de reator acidogênico contendo pedras de calcário para estabilização da manipueira. Quando da aplicação desse efluente em solo para o cultivo de milho, os autores observaram aumento no valor de pH do solo até 7,5 e concluem que a manipueira estabilizada com calcário pode ser utilizada como fertilizante com a vantajosa absorção de P, K, Ca^{2+} e Mg^{2+} pelas plantas de milho. Valores superiores desses elementos em efluentes de tratamento de manipueira foram obtidos por Inoue (2008), com médias de nitrogênio, fósforo e potássio iguais a 18710, 2803 e 24403 mg L^{-1} , respectivamente. A autora ressalta que as altas concentrações desses elementos no efluente dos reatores tornam viável sua utilização como biofertilizante.

Neste trabalho, as médias de concentração de nitrogênio total, fósforo total e potássio foram 121,68, 11,62 e 390,23 mg L^{-1} , respectivamente, valores estes significativamente inferiores aos relatados por Ribas et al. (2010) e Inoue (2008). Embora apresente baixas concentrações de nitrogênio, fósforo e potássio, o efluente pode ser utilizado como biofertilizante, a partir das investigações necessárias quanto às necessidades de correção desses elementos no solo e das exigências nutricionais das culturas. Além disso, a utilização de biofertilizante proveniente de tratamentos de manipueira em que pedras de calcário foram utilizadas como agente alcalinizante é menos prejudicial à salinização do solo do que aquele corrigido com hidróxido de sódio.

6 CONCLUSÕES

Em relação ao uso de pedras de calcário dolomítico como agente fornecedor de alcalinidade em reator anaeróbico para tratamento de manipueira conclui-se que:

1. A manutenção do pH e da relação acidez volátil/alcalinidade total em níveis ótimos para a atividade metabólica das arqueas metanogênicas foi resultado da neutralização dos ácidos graxos voláteis gerados durante a biodigestão e essa, por sua vez, ocorreu pela formação de elevados níveis de alcalinidade parcial (bicarbonato) no sistema, a qual foi resultado da presença dos íons cálcio e magnésio provenientes da dissolução das pedras de calcário dolomítico.

Em relação à eficiência do sistema de tratamento da manipueira conclui-se que:

2. A remoção de sólidos e matéria orgânica foi considerada eficiente, em comparação a outros trabalhos de tratamento anaeróbico de manipueira;
3. A produção bruta de biogás foi crescente com os aumentos de carga e atingiu resultados satisfatórios, no entanto, a produção específica ficou abaixo do esperado, em relação a outros estudos de tratamento anaeróbico de manipueira.

Em relação ao uso do efluente como biofertilizante conclui-se que:

4. O efluente do reator anaeróbico contendo pedras de calcário dolomítico para tratamento da manipueira contém íons cálcio e magnésio que servem como corretores da acidez do solo e apresenta os elementos nitrogênio, fósforo e potássio, que, embora em baixas concentrações, viabiliza o uso do efluente como biofertilizante, dependendo das necessidades nutricionais das culturas e de correção do solo.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste experimento, foram atingidas altas cargas de alimentação do reator sem que esse se tornasse instável. Desta forma, é possível aumentar consecutivamente as cargas a fim de determinar a capacidade máxima do sistema.

Com base nas observações em relação aos parâmetros de controle do processo de digestão anaeróbia (alcalinidade, acidez e relação acidez/alcalinidade), como resultado da presença de pedras de calcário dolomítico no reator, recomenda-se testar outras relações de massa de pedras/volume de manipueira, bem como diferentes granulometrias e disposições das rochas no reator, a fim de determinar uma quantidade suficiente para manter o tamponamento do meio, ocupar menor volume e garantir a maior economia possível, financeiramente.

Em termos de economia, recomenda-se um estudo do desgaste das pedras de calcário depois de determinado tempo de experimento, preferencialmente quando o reator mostrar-se instável. Durante o período de operação do reator, neste experimento, não houve instabilidade, portanto, o reator permaneceu em funcionamento, não sendo possível avaliar o desgaste das pedras.

Torna-se interessante pesquisar a utilização do efluente do reator em fertirrigação e avaliar os efeitos em solo e planta, a fim de poder confirmar sua potencialidade como biofertilizante.

REFERÊNCIAS

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.

BALAGOPALAN, C.; RAJALAKSHMY, L. Cyanogen Accumulation in Environment During Processing of Cassava (*Manihot Esculenta Crantz*) for Starch and Sago. **Water, air and soil pollution**, v.102, n.3/4, p. 407-413, 1998.

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.

BOONAPATCHAROEN, N.; MEEPIAN, K.; CHAIPRASERT, 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.

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.

BRITO, V. H. dos S.; RAMALHO, R. T.; RABACOW, A. P.; MORENO, S. E.; CEREDA, M. P. Método para determinação de cianeto livre e potencial em tecidos de mandioca usando cianeto de potássio como padrão. In: Analítica Latin America, 11., 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 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.

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. 53p. Dissertação (Mestrado Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2005.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Produção de fécula em 2010 é a menor desde 2005; valor da produção é o maior desde 2004**. Escola Superior De Agricultura Luiz De Queiroz, USP, 2011.

CEREDA, M. P.; FLORS, A. B.; VALLES, S. A., ALBEROLA, J. Tratamento anaeróbio em duas fases de suspensões amiláceas. II. Fase metanogênica. Influência da adição de cianeto. **Revista Brasileira de Microbiologia**, São Paulo, v.21 n.1 p.73-78, 1990.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. **Efeito do Processo de Fabricação da Farinha de Mandioca**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Amazônia Oriental. Documento 267, Belém, PA, 2006, 75p.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. de O.; OLIVEIRA, S. S. Determinação de cianeto durante as etapas de processamento da farinha de mandioca do grupo seca. In: III SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTIFICA DA UFRA E IX DA EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL, 2005, Belém. **Anais...**Belém, 2005.

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.

FEIDEN, A.; CEREDA, M. P. Potencial energético do biogás gerado no tratamento de águas residuárias de feculárias em sistema piloto de biodigestão anaeróbia com separação de fases. **Energia na Agricultura**, v.18, n.2, p.54-66, 2003.

FERNANDES JÚNIOR, A.; **Digestão anaeróbia de manipueira em separação de fases: cinética da fase acidogênica**. 1995. 140 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

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. (2000) Uso direto da manipueira em fertirrigação. In: CEREDA, M.P. **Industrialização da mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994. p.51-80.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Proceedings of the validation forum on the global cassava development strategy Global cassava market study**, Business opportunities for the use of cassava. v. 6, Rome, 2004.

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.

FURTADO, J. L. B.; BEZERRA, C. W. B.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Cianeto em tiquiras: riscos e metodologia analítica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.4, p.694-700, 2007.

INOUE, K. R. A. **Produção de biogás, caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira**. 2008. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2008.

KAMARAJ, A.; GOPAL, N. O.; VENKATACHALAM, P.; SAMPATHRAJAN, A. Biofuel production from tapioca starch industry wastewater using a hybrid anaerobic reactor. **Energy for Sustainable Development**, v. X, n. 3, 2006.

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. Methodology development for anaerobic treatment of cassava starch extraction effluent. In: IX TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE DIGESTÓN ANAEROBIA, 2008, Ilha de Pascoa. **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.

KUS, F.; WISMANN, U. Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures. **Water Research**, New York, v. 29, n.6, p. 1437-1443, 1995.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S. Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 280-284, 2004.

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. 1996. p.1-4.

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.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; WANG, W.; ZHOU, Q. Exploring optimal conditions for thermophilic fermentative hydrogen production from cassava stillage. **International Journal**

Of Hydrogen Energy, v.35, p.6161-6169, 2010 a.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; ZHOU, Q.; WANG, J-Y. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: Effects of temperature and pH. **Applied Energy**, v.87, p.3710–3717, 2010 b.

McCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals: environmental requirements and control. *Public Works* 10, p.123-126, 1964.

MELO, R. F. de; FERREIRA, P. A.; MATOS, A. T. de; RUIZ, H. A.; OLIVEIRA, L. B. de; Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, v.10, n.2, p.456–465, 2006.

MINERAIS DO PARANÁ (Curitiba, PR). **Inventário de dados Rochas Calcárias, Areia Industrial e Barita**. Curitiba: MINEROPAR, 2007, 101p.

MINITAB®. **Minitab for Windows** - version 15.0. Pennsylvania: State College, 2008.

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

MOTTA, L. C. **Utilização de resíduos de indústria de farinha de mandioca em digestão anaeróbia**. 1985. 119 f. Tese (Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas Universidade Estadual de São Paulo. Botucatu, 1985.

MULYANTO, A.; TITIRESMI, A. **Implementation of Anaerobic Process on Tapioca Starch Industries**, Report of Institute for Environmental Technology, p.1-20, 2000.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: a alternativa energética**. São Paulo: Nobel, 1986. 93p.

OLIVEIRA, S. S. **Metabolismo da linamarina em reator de digestão Anaeróbia com separação de fases**. 2003. 99p. Tese (Doutorado em Agronomia), Faculdade de Ciências Agrônomicas, UNESP, Botucatu, 2003.

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

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. 113 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Meio Ambiente) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 1999.

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, vol. 26, n.3, 2011, p.127-140.

POETSCH, P. B.; KOETZ, P. R. Sistema de Determinação da Atividade Metanogênica Específica de Lodos Anaeróbios. **Revista Brasileira de Agrociência,** Pelotas, v. 4, n. 3, p. 161-165, 1998.

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

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.** 2003. 94p. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura), Faculdade de ciências agrônômicas UNESP. Botucatu, 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.; 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. Stabilization of cassava wastewater during acidogenic phase in anaerobic reactor with sodium hydroxide (NaOH) and two sizes of dolomitic limestone. **Journal Root Crops,** v.29, n.2, p.4-9. 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.; 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.

RIPLEY, L. F.; ROYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. 1985 - " Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of poultry manure. In: 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. 1996. p.1-4.

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.

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.

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 a.

SILVA, F. F.; FREITAS, P. S. L.; BERTONHA, A.; REZENDE, R.; GONÇALVES, A. C. A.; DALLACORT, R. Variação da carga orgânica do efluente de fecularia de mandioca. **Acta Scientiarum: Agronomy**, v. 25, n. 1, p. 161-165, 2003 b.

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

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

SOUZA, E. F.; STADUTO, J. A. R; ROCHA JÚNIOR, W. F.; RINALDI, R. N. A Cultura da Mandioca na Região Oeste do Paraná: um estudo da coordenação da cadeia sob a ótica da teoria dos contratos. **Organizações Rurais e Agroindustriais**, v. 7, n. 1, p. 11-22, 2005.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, v. 44, p.88-94, 1984.

SREETHAWONG, T.; CHATSIRIWATANA, S.; RANGSUNVIGIT, P.; CHAVADEJ, S. Hydrogen production from cassava wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor: Effects of operational parameters, COD:N ratio, and organic acid composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 4092–4102, 2010.

STANDARD METHODS for Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. Washington: American Public Health Association. 1998. 1325 p.

STANDARD METHODS for Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. Washington: American Public Health Association. 2005. 1325 p.

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.

TAVARES, C. R. G.; SAMPAIO, B. M. L.; GARCIA, F. L. M.; MARQUES, F. L. tratamento de efluentes do processamento da mandioca em processo anaeróbio com separação de fases. **Revista Unimar**, v.19, n.4, p.1099-1111, 1997.

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

VAZ, D. A.; FURIJO JÚNIOR, A.; SOUZA, S. M. A. U.; SOARES, H. M. Cinética da degradação anaeróbia de ácidos voláteis de cadeia curta na presença do pentaclorofenol. In: XIV SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES, 1., 2003, Florianópolis. **Trabalhos Completos...** Florianópolis, 2003, p.1-7.

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

ZHANG, T. C.; LAMPE, D. G. Ulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. **Water Resources**, v. 33, n. 3, p. 599-608, 1999.