

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**AVALIAÇÃO DE TRATAMENTO DE MANIPUEIRA EM
BIODIGESTORES FASE ACIDOGÊNICA E METANOGENICA**

ANA CLÁUDIA BARANA

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia – Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU – SP

Junho - 2000

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**AVALIAÇÃO DE TRATAMENTO DE MANIPUEIRA EM
BIODIGESTORES FASE ACIDOGÊNICA E METANOGENICA**

ANA CLÁUDIA BARANA

Orientadora: Profa. Dra. Marney Pascoli Cereda

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia – Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU – SP

Junho - 2000

OFERECIMENTO

Aos meus pais, Marcos e Alaíde, e irmãos, Andréa, Mônica e Leandro, as melhores pessoas do mundo!!!

Ao Ivo, meu marido e, principalmente, GRANDE amigo!!!

OFEREÇO

“...MAS É PRECISO TER MANHA
É PRECISO TER GRAÇA
É PRECISO TER SONHO SEMPRE
QUEM TRAZ NA PELE ESSA MARCA
POSSUI A ESTRANHA MANIA DE TER FÉ NA VIDA!”

(Milton Nascimento/Fernando Brandt)

AGRADECIMENTOS

- À professora, orientadora e amiga Marney Pascoli Cereda, pelo carinho, atenção, dedicação e muita paciência.
- Ao pessoal do Departamento de Zootecnia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, por terem me dado a oportunidade de continuar trabalhando na tese.
- Ao pessoal do CERAT, Luís Henrique, Fábio, Yara, Alessandra, Maria e Adriana pela paciência, carinho e momentos de diversão.
- A José Carlos De Pieri do Departamento de Solos, pelas análises de micro e macronutrientes.
- Ao Professor Dr. Jorge de Lucas Júnior da UNESP de Jaboticabal pelas análises de composição de biogás.
- Ao grande amigo Vanildo Luiz Del Bianchi da UNESP de São José do Rio Preto, pela força e momentos alegres.
- À Magali, Rose, Cris e Wal pelas acolhidas calorosas em Botucatu.
- À Carmen e Claudinha, por terem me ensinado a ver a vida com outros olhos.
- À Marlene e Marilena da Seção de Pós-Graduação, pela paciência e educação ao nos atender.
- Ao pessoal da Biblioteca do Lageado por estarem sempre prontos a ajudar.
- A todos aqueles que, de alguma forma, me ajudaram a vencer mais esta etapa.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	1
SUMMARY.....	4
1 INTRODUÇÃO.....	8
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1 Bioquímica da biodigestão anaeróbia.....	11
2.2 Dificuldades na implantação de sistemas de digestão anaeróbia.....	14
2.3 Algumas vantagens do tratamento anaeróbio em relação ao aeróbio.....	15
2.4 O tratamento anaeróbio na estabilização de resíduos orgânicos.....	17
2.5 O processo de partida em um biodigestor anaeróbio.....	18
2.6 Modelos de reatores para o tratamento anaeróbio da manipueira.....	23
2.7 A fase acidogênica da biodigestão anaeróbia com separação de fases.....	28
2.8 A fase metanogênica do processo de biodigestão anaeróbia de duas fases.....	30
2.9 Monitoramento e controle do processo de digestão anaeróbia.....	31
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	35
3.1 Local da pesquisa.....	35
3.2 Os biodigestores.....	35
3.3 O gasômetro.....	37
3.4 O substrato.....	39
3.5 Desenvolvimento do experimento.....	40
3.6 Pontos de coleta das amostras.....	41

3.7 Análises realizadas durante o experimento.....	42
3.7.1 Determinação de alcalinidade e acidez volátil.....	42
3.7.2 Determinação do teor de cianeto total	43
3.7.3 Determinação da composição do biogás	43
3.7.4 Determinação do volume de biogás produzido.....	44
3.7.5 Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	45
3.7.6 Determinação de Sólidos Totais e Voláteis.....	46
3.7.7 Determinação de pH.....	46
3.7.8 Determinação de minerais.....	46
3.7.9 Determinação de açúcares e ácidos orgânicos voláteis.....	47
3.7.10 Análise estatística utilizada.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Caracterização do substrato	49
4.2 Resultados de produção e rendimento de biogás, DQO, teor de sólidos totais e voláteis, alcalinidade e acidez volátil nas etapas onde não houve correção de pH no afluente do reator metanogênico (etapas 1 a 4).....	56
4.2.1 Produção e rendimento de biogás	56
4.2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	58
4.2.3 Teor de sólidos totais e voláteis.....	60
4.2.4 Alcalinidade e acidez volátil.....	61
4.3 Resultados de produção e rendimento de biogás, DQO, teor de sólidos totais e voláteis, alcalinidade, acidez volátil e cianeto nas etapas onde houve correção de pH no afluente do reator metanogênico (etapas 5 a 10).....	63

4.3.1 Produção e rendimento de biogás.....	64
4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	66
4.3.3 Teor de sólidos totais e voláteis.....	70
4.3.4 Alcalinidade e acidez volátil.....	73
4.3.5 Teor de cianeto total.....	75
4.4 Teores de minerais.....	78
5 CONCLUSÕES.....	81
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	82
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadros	Página
1 Cargas orgânicas utilizadas nas diferentes etapas do experimento.....	41
2 Fator (F) de correção de umidade do biogás com relação à temperatura.....	45
3 Teores de sólidos totais e voláteis dos lotes de manipueira utilizados em comparação com dados da literatura.....	50
4 Teores de DQO e cianeto total dos lotes de manipueira utilizados neste experimento em comparação com dados de literatura.....	51
5 Teores de açúcares e ácidos orgânicos presentes nos diferentes lotes de manipueira.....	53
6 Teores de minerais da manipueira utilizada e conforme literatura.....	54
7 Rendimento, produção de biogás e porcentagem de CO ₂ e CH ₄ em cada uma das etapas.....	57
8 Cargas orgânicas e DQO dos afluente e efluentes dos reatores acidogênico e metanogênico e respectivas taxas de redução.....	58
9 Sólidos totais e voláteis presentes no afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico.....	61
10 Resultados de alcalinidade, acidez volátil e pH no efluente dos reatores acidogênico e metanogênico.....	62
11 Rendimento, produção de biogás e porcentagem de CO ₂ e CH ₄ em cada uma das etapas.....	64

12 Cargas orgânicas e DQO dos afluentes e efluentes dos reatores acidogênico e metanogênico e respectivas taxas de redução.....	67
13 Sólidos totais e voláteis presentes no afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico.....	71
14 Resultados de alcalinidade, acidez volátil e pH no efluente dos reatores acidogênico e metanogênico.....	73
15 Cianeto total de amostras coletadas nos três pontos em 5 cargas do experimento.....	75
16 Teores de macro e micronutrientes (mg/L) em amostras do afluente (ponto 1) e efluente (ponto 3) do processo.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Página
1 Fluxograma de ações para a consecução de um sistema de tratamento de efluentes.....	32
2 Esquema dos biodigestores acidogênico e metanogênico e respectivos gasômetros.	38
3 Fluxograma da produção de farinha de mandioca.....	39
4 Análise de componentes principais, com pré-tratamento autoescalar, dos diversos lotes de manipueira utilizados no experimento coletados em diferentes épocas.....	55
5 Rendimento de biogás no reator metanogênico.....	60
6 Relação acidez volátil/alcalinidade e redução de DQO no reator metanogênico, em função das cargas de entrada.....	63
7 Curva de adição de NaOH para ajuste de pH do afluente do reator acidogênico.....	69
8 Rendimento de biogás no reator metanogênico.....	70
9 Acidez volátil presente no efluente do reator acidogênico e sólidos voláteis adicionados.....	72
10 Relação acidez volátil/alcalinidade e redução de DQO no reator metanogênico.....	74

RESUMO

Um grande problema enfrentado pelas indústrias produtoras de farinha de mandioca é o destino da manipueira, resíduo líquido gerado na proporção de 300L/ton de raiz processada. Poluente devido à alta carga orgânica e tóxico pela presença do glicosídeo cianogênico Linamarina, potencialmente hidrolisável a cianeto. Sem solução a baixo custo, as empresas descartam o efluente em rios e terrenos próximos.

Com a promulgação da Lei Federal nº9433, sancionada em 8 de janeiro de 1997, que instituiu sobre a Política Nacional de Recursos Hídricos, maior atenção deve ser dada aos resíduos industriais. Por essa lei as empresas passam a pagar não apenas pela água consumida, mas pela quantidade e qualidade do efluente descartado em corpos d'água.

As farinheiras também utilizam grande quantidade de lenha para secagem da farinha em fornos de baixa eficiência. Para tentar solucionar os dois problemas, poluição ambiental e energético, pesquisas têm sido feitas no CERAT, Centro de raízes e Amidos Tropicais, sobre tratamento anaeróbico de manipueira. Nesse processo, além de

redução da carga orgânica, ocorre produção de gás metano, que pode ser queimado, substituindo parte da lenha na secagem da farinha.

Pesquisas anteriores comprovaram que o tratamento da manipueira em biodigestores de fase única não é viável, devido à acidificação excessiva do meio. Neste trabalho, foi feita a avaliação do tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica. O reator acidogênico utilizado foi do tipo fluxo ascendente, TRH (Tempo de Retenção Hidráulica) de um dia e temperatura mantida em $35 \pm 1^\circ\text{C}$. O metanogênico, um filtro anaeróbio de fluxo ascendente, foi operado com TRH de três dias e temperatura de $32^\circ \pm 1\text{C}$. O efluente do reator acidogênico foi utilizado como afluente do reator metanogênico.

Foram analisados nos afluentes e efluentes de cada reator, teores de sólidos totais e voláteis, pH, alcalinidade e acidez volátil, DQO (Demanda Química de Oxigênio) e minerais, além das medidas de volume de biogás produzido e sua composição.

O experimento dividiu-se em duas partes. Na primeira, não foi feita correção de pH do afluente do reator metanogênico para valores entre 6,5 e 7,0. Na segunda parte do experimento, houve correção de pH desse afluente.

A fase acidogênica teve carga orgânica de entrada entre 18,42 a 54,22 g DQO/L.d. Na fase metanogênica a carga orgânica de entrada variou de 4,04 a 17,59 g DQO/L.d.

Durante as fases em que houve correção de pH no afluente do reator metanogênico obteve-se redução de DQO de até 85,61% com carga orgânica de entrada de 6,16 g DQO/L.d. Com carga de 17,05 g DQO/L.dia obteve-se redução de DQO de 49,33%. O rendimento de biogás foi de, no máximo, 2,05 L/g DQOd com 65% de metano, quando carga orgânica de entrada foi de 12,54 g DQO/L.d. A relação acidez volátil/alcalinidade do reator

metanogênico permaneceu entre 0,7 e 1,4 e o pH de saída variou entre 7,56 e 8,21. Quanto maior a concentração de cianeto total no afluente, menor a redução desse durante o processo. A redução de cianeto total apresentou valores máximos de 93,22% e mínimos de 67,50% quando concentrações de entrada foram de 20,36 e 66,02 mg/L.

As menores taxas de redução de DQO e rendimento de biogás foram constatadas nas etapas onde não houve correção de pH no afluente do reator acidogênico. A maior taxa de redução de DQO, 75,24%, ocorreu com carga orgânica de entrada de 9,45 g DQO/L.dia. Com carga de 17,80 g DQO/L.dia houve redução de DQO de 23,76%. Obteve-se rendimento de biogás de 2,76 L/g DQOd com 52,77% de metano com carga orgânica de entrada de 6,56 g DQO/L.dia. Com o aumento da carga do reator metanogênico para 16,42 g DQO/L.dia o rendimento de biogás caiu para 0,44 L/g DQOd com 9,18% de metano. A relação acidez volátil/alcalinidade do reator metanogênico variou entre 0,35 e 8,16 quando carga orgânica foi de 9,45 e 17,80 g DQO/L.dia, respectivamente. O pH do efluente do reator metanogênico variou de 8,01 a 4,21 com cargas de 9,45 e 17,80 g DQO/L.dia, respectivamente.

Frente aos resultados obtidos concluiu-se que o processo de biodigestão anaeróbia da manipueira em reatores acidogênico e metanogênico, fisicamente separados, foi mais eficiente durante as etapas em que houve correção de pH do afluente do reator metanogênico para valores entre 6,5 e 7,0.

SUMMARY

EVALUATION OF WASTEWATER OF CASSAVA FLOUR TREATMENT IN ACIDOGENIC AND METHANOGENIC BIODIGESTORS

Botucatu, 2000. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ANA CLÁUDIA BARANA

Adviser: MARNEY PASCOLI CEREDA

SUMMARY

One of the biggest problems faced by cassava flour factories is the destination of *manipueira*, a liquid waste generated in large amounts (300L/ton of processed

roots). This waste causes pollution due to its high organic load and is toxic because contains cyanoglucoside, a cyanogenic glycoside potentially convertible to cyanide. Without any low-cost solution, cassava flour factories discard this waste in rivers or in areas close to them.

After implementation of Brazilian law n°9433, from January 8th, 1997 that is related to the National Policy for Water Resources more attention should be paid relatively to industrial waste treatment. The industries will have to pay not only for the consumed water, but also for the amount and quality of the waste discharged in the rivers.

Cassava factories also need large amounts of firewood for drying flour on low-efficiency ovens. Searching for a solution for these problems, environmental and energy, researches are being developed at CERAT about anaerobic treatment of *manipueira*. In this process, beyond reducing organic load there is production of methane a fuel gas that can advantageously substitute firewood in flour drying.

Previous researches showed that treating *manipueira* in one-phase biodigestors was not viable due to excessive acidification. In the present work acidogenic and methanogenic biodigestors were evaluated for treating *manipueira*. The acidogenic reactor was an upflow reactor, one-day HRT (Hydraulic Retention Time) and temperature kept at $35 \pm 1^\circ\text{C}$. The methanogenic reactor, an anaerobic upflow filter, was operated with a three-day HRT, temperature of $32 \pm 1^\circ\text{C}$. The acidogenic reactor effluent was employed as influent of the methanogenic reactor.

Total and volatile solids, pH, alkalinity and acidity, COD (Chemical Demand Oxygen) and minerals were analysed for both influent and effluent, as well as the amount and composition of the produced biogas.

The assay was divided in two steps. Firstly there was pH correction in the influent of methanogenic reactor to values between 6.5 and 7.0. At the second step there was no pH correction in this influent.

The acidogenic phase was carried out with incoming loads varying from 18.42 to 54.22 g COD/L.day. In the methanogenic phase incoming organic loads varied from 4.04 to 17.59 g COD/L.day.

During the steps when pH of the influent from methanogenic reactor was corrected there was 85.61% of COD reduction with incoming organic load of 6.16 g COD/L.day. With organic load of 17.05 g COD/L.day there was a 49.33% COD reduction. The maximum biogas yield was of 2.05 L/g COD.day containing 65% of methane when the incoming organic load was of 12.54 g COD/L.day. The relation volatile acidity/alkalinity of the methanogenic reactor remained between 0.7 and 1.4 and the pH at exit between 7.56 and 8.21. The cyanide reduction was lower at higher total cyanide levels found in the influent. Total cyanide reduction presented 93.22% as maximum value and 67.50% as minimum, when the incoming concentrations were of 20.36 and 66.02 mg/L, respectively.

The lowest COD reduction rates and biogas yields were found when no pH correction of the acidogenic influent was done. The higher COD reduction rate (75.24%) occurred with an incoming organic load of 9.45 g COD/L.day. With a 17.80 g COD/L.day load there was 23.76% of COD reduction. Biogas yield was of 2.76 L/g COD.day with 9.18% of methane. The volatile acidity/alkalinity relation of the methanogenic reactor varied between 0.35 and 8.16 when the organic loads were of 9.45 and 17.80 g COD/L.day, respectively. The pH of the methanogenic influent varied between 8.01 and 4.21 with loads of 9.45 and 17.80 g COD/L.day, respectively.

Analysing these results it was possible to conclude that the anaerobic treatment of *manipueira* on physically separated acidogenic and methanogenic reactors was more efficient during the phases with pH correction of the methanogenic reactor influent to values between 6.5 and 7.0.

1 INTRODUÇÃO

No contexto de controle da poluição ambiental, as indústrias processadoras de mandioca têm grande responsabilidade, pois sem uma fiscalização rígida por parte do governo sobre o destino do efluente obtido no processo, acabam despejando seus resíduos em rios e terrenos próximos. Para piorar a situação, essas indústrias costumam se concentrar em determinadas regiões, geralmente próximas à fonte de matéria-prima, agravando ainda mais o problema.

Um dos resíduos gerados pelas indústrias de processamento da mandioca é a manipueira, líquido que nas farinheiras é proveniente da etapa de prensagem da massa de mandioca descascada e ralada. Esse resíduo é poluente devido ao elevado teor de matéria orgânica, que pode chegar a 100g DQO/L, e potencialmente tóxico devido a presença do glicosídeo cianogênico Linamarina, que pode gerar 140mg/L de cianeto.

Segundo Del Bianchi (1998), a produção de farinha de mandioca gera entre 267 e 419 litros de manipueira para cada tonelada de raiz processada. Uma indústria de

médio porte processa, em média, cerca de 696 toneladas de raiz por mês, gerando cerca de 239 mil litros de manipueira por mês.

Esforços têm sido feitos para identificar processos eficientes, de baixo custo e de fácil manipulação para serem implantados junto às pequenas empresas. Sistema de ultrafiltração foi testado no CERAT (Centro de Raízes e Amidos Tropicais – UNESP/Botucatu), sem resultados satisfatórios, havendo redução de apenas 38% da DQO, em razão de maior parte de carga orgânica presente ser composta de açúcares solúveis (Cereda, 1996). Esse fato por si descarta outros processos físicos de tratamento.

Uma linha de pesquisa relacionada à biodigestão anaeróbia da manipueira vem sendo desenvolvida no CERAT desde 1980 (Motta, 1985, Fernandes Jr., 1989; Lacerda, 1991; Fernandes Jr., 1995; Barana, 1996). Além da redução da carga orgânica, a produção de gás carburante em processos de tratamento anaeróbio poderá substituir parte da lenha utilizada no processo de secagem da farinha. Os projetos de digestão anaeróbia de manipueira foram até então realizados em escala de laboratório, com todas as condições controladas, como correção de pH, temperatura, alcalinidade, acidez volátil, cianeto, teor de sólidos totais e voláteis e correção da concentração de macro e micro nutrientes. Além disso, a manipueira utilizada na alimentação era diluída em no mínimo dez vezes. As pesquisas feitas em reatores metanogênicos foram realizadas com afluente estabilizado em batelada por processo acidogênico.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o processo de digestão anaeróbia da manipueira em sistemas de duas fases (reator acidogênico e metanogênico), separadas fisicamente e atuando de maneira concomitante. As condições empregadas porém foram as mais próximas possíveis das existentes numa empresa, objetivando o repasse de

tecnologia. Essas condições compreendem a não correção da concentração de macro e micro nutrientes, a alimentação dos reatores com manipueira seis vezes mais concentrada que as utilizadas em experimentos anteriores e a análise da necessidade ou não de correção de pH no afluente do reator metanogênico, como forma de economizar em agentes corretores de pH, como NaOH ou calcário. Em empresas, é possível diluir a manipueira com água de lavagem da própria mandioca, o problema seria o volume maior de resíduo a ser tratado, encarecendo o processo de tratamento de resíduos.

Nessas novas condições, variou-se a carga de entrada no reator acidogênico. A análise do afluente e efluente da fase metanogênica, assim como a produção e qualidade do gás, redução de DQO e de cianeto, foram parâmetros de avaliação do desempenho do sistema, comparados a dados semelhantes da literatura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Bioquímica da biodigestão anaeróbia

Biodigestão anaeróbia é processo fermentativo microbiano de flora mista onde a matéria orgânica, na ausência de oxigênio livre, é convertida a gases, compostos predominantemente de metano e dióxido de carbono (Massey & Pohland, 1978). É utilizada no tratamento de efluentes para estabilização de grande parte da matéria orgânica (Eastman & Ferguson, 1981). Segundo Ghosh et al. (1975), Tentscher (1995), Borja & Banks (1996), são vários os benefícios do emprego da biodigestão anaeróbia, como os higiênicos (eliminação de parasitas, bactérias e vírus), energéticos (produção de energia renovável e limpa), redução de poluição (tratamento parcial de resíduos) e produção de biofertilizantes.

O processo de digestão anaeróbia se inicia com a ação das bactérias fermentativas (bactérias acidogênicas) que hidrolisam as moléculas complexas através da produção de enzimas extracelulares até seus correspondentes monômeros, que podem ser assimilados pela célula bacteriana. No interior da célula, por processo de oxi-redução, resulta a

formação de dióxido de carbono, hidrogênio e ácidos voláteis tais como ácido acético, fórmico, propiônico, butírico e lático, além do etanol (Souza, 1984; Nogueira, 1986).

Ácidos graxos e etanol formados, entram em ação as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio. A função desses microrganismos é degradar os ácidos graxos e álcoois dando origem a acetato, H_2 e CO_2 (Labib et al., 1992).

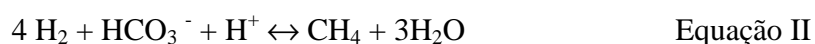
Segundo Ghosh (1981), a etapa acidogênica da fermentação assume um importante papel na conversão de matéria orgânica em energia na forma de metano. A velocidade de conversão do substrato em acetato deve ser rápida para que a produção de energia venha a ser economicamente viável, já que o acetato é o principal precursor do metano. Segundo Foresti et al. (1999), não havendo essa conversão, tampouco haverá metanogênese, ocorrendo o acúmulo dos produtos da fase de hidrólise e fermentação no reator.

O metano é produzido por um único grupo de procariontes, as metanogênicas, que, de acordo com a árvore filogenética universal, estão dentro do domínio arquea, grupo distinto das bactérias (Madigan et al., 1997). Os mesmos autores afirmam que o domínio das arqueas está mais próximo das eucárias que das bactérias. Essa nova divisão é derivada da análise da sequência e estrutura dos nucleotídeos do RNA ribossômico. As metanogênicas convertem acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, formiato, metanol, metilamina principalmente em metano e dióxido de carbono (Bryant, 1979; Maia, 1981; Souza, 1984; Nogueira, 1986). São microrganismos anaeróbios estritos, que crescem somente na ausência de oxigênio, sendo muito sensíveis a choques de temperatura, pH e a altas concentrações de ácidos orgânicos (Lema et al., 1981).

Diversos trabalhos têm mostrado que cerca de 70% do metano formado na digestão anaeróbia é produzido pela descarboxilação do acetato (Equação I), principal precursor de metano.



O restante do metano é formado a partir do dióxido de carbono e do hidrogênio (Equação II).



Segundo Bryant (1979), a matéria orgânica destruída está diretamente relacionada com a produção de metano. Buswell & Mueller (1952), citados por Bryant (1979) desenvolveram uma equação para avaliar a quantidade de metano produzido, a partir da composição química genérica do afluente (Equação III).



A partir da Equação III, tem-se que, na digestão de carboidratos, obtém-se 0,35 litros de CH_4/g DQO destruída. McCarty & Smith (1986) também afirmam que teoricamente, 64g de DQO podem ser convertidas em 1 mol de CH_4 .

Segundo Yang & Guo (1990), Clarens & Moletta (1990) Labib et al. (1992) e Marchain & Krause (1993), os grupos de microrganismos envolvidos no processo de biodigestão constituem um complexo e esta diversidade depende basicamente do tipo de

material orgânico adicionado ao digestor. As metanogênicas formam um grupo especial de diferentes espécies e morfologias celulares, que obtêm energia para o crescimento e promovem a formação do metano (Lema et al., 1981; Nogueira, 1986; Clarens & Moletta, 1990).

As populações de microrganismos presentes num biodigestor são interdependentes, simbióticas. As bactérias formadoras de ácidos asseguram que o meio do biodigestor esteja livre de oxigênio, produzem o alimento básico para as metanogênicas e enzimas que degradam proteínas e aminoácidos, havendo formação de sais de amônia, única fonte de nitrogênio utilizada pelas metanogênicas. Estas, por sua vez, convertem os produtos finais das primeiras em gases, que escapam do sistema. Se esta conversão não ocorresse, o biodigestor seria tão ácido que destruiria as próprias bactérias geradoras de ácidos. As metanogênicas e as bactérias redutoras de sulfato também auxiliam na remoção de hidrogênio do meio, tornando termodinamicamente possível a conversão de ácidos propiônico, butírico e outros em acetato. (Massey & Pohland, 1978; Ghosh & Klass, 1978; Bryant, 1979; Villen et al., 1981; Ghosh, 1981; Souza, 1984).

2.2 Dificuldades na implantação de sistemas de digestão anaeróbia

Segundo Switzenbaum (1995), enquanto progresso tem sido feito para o uso de tratamento anaeróbico de resíduos industriais e municipais, seu desenvolvimento e implantação não tem sido tão rápido quanto o esperado. Isso acontece porque, segundo o mesmo autor, apesar das inúmeras vantagens, ainda há muito pessimismo e falta de

credibilidade para implantação do processo. Além disso, não há trabalho conjunto entre pesquisa e engenharia do processo, resultando em longo tempo entre a implementação da tecnologia e o desenvolvimento da mesma. Deve-se também estudar alguns problemas como pré e pós-tratamento, controle de odores, escolha do material de construção e processo de partida.

Andrade Neto & Campos (1999), citam que o empecilho em se tratar esgotos no Brasil não é tecnológico, mas político e econômico. O Brasil importa tecnologia para tratar seus resíduos, encarecendo o processo, sendo que, em muitos casos, basta adaptar a tecnologia à realidade brasileira. Além disso o Brasil detém tecnologia bastante desenvolvida no campo da Engenharia Sanitária e Ambiental, porém esse potencial não foi suficientemente compreendido e difundido, e não houve oportunidade de aplicá-lo em maior escala.

Por outro lado, na maioria dos países não há uma pressão para que se reduza a poluição produzida, e o incentivo para a obtenção de combustíveis mais baratos que o petróleo foi removido, desestimulando a instalação de novas plantas e inativando algumas já existentes. Pela mesma razão, algumas indústrias relutam em instalar sistemas de tratamento de efluentes em suas unidades.

2.3 Algumas vantagens do tratamento anaeróbio em relação ao aeróbio

Os principais pontos de comparação são a energia elétrica utilizada, produção de metano e excesso de produção de células microbianas, que é associado ao custo de disposição das mesmas (Speece, 1983). Segundo o mesmo autor, algumas indústrias têm

potencial para produzir até US\$500.000/ano em excesso de metano no tratamento de seus resíduos. Entretanto, raramente o valor do metano é considerado para se eleger o tratamento anaeróbio como preferido, sendo enfatizados o custo reduzido de disposição de lodo e a redução no consumo de energia como fatores que contribuem favoravelmente na escolha do processo anaeróbio.

O custo de investimento do tratamento anaeróbio pode chegar a 25% do custo de construção de um similar aeróbio (Zeevalkink & Maaskant, 1984), mas segundo os mesmos autores, o biodigestor anaeróbio apresenta desvantagens em relação ao aeróbio, como a necessidade em se complementar o tratamento do efluente, dependendo do destino a ser dado ao mesmo, assim como a permanência do nitrogênio-Kjedahl, que pode ser considerado uma vantagem no caso de sua utilização como fertilizante.

Segundo Seghezze et al. (1998) e Andrade Neto & Campos (1999), as vantagens da digestão anaeróbia são:

- Simplicidade: a construção e operação desses reatores são relativamente simples;
- Baixo consumo de energia: se o afluente não necessitar de aquecimento para que atinja a temperatura requerida e se todo o processo for realizado por gravidade, não haverá consumo de energia pela planta. Aliás, durante este processo haverá produção de energia na forma de metano;
- Baixa produção de lodo: quando comparada à digestão aeróbia, a produção de lodo é baixa, devida à baixa taxa de crescimento das bactérias anaeróbias;
- Baixa necessidade de nutrientes e substâncias químicas: dependendo do resíduo a ser tratado, não é necessária nem correção de pH, nem adição de macronutrientes.

- Possibilidade de funcionar bem mesmo após longos períodos sem alimentação: importante para efluentes sazonais.

Já as desvantagens do tratamento anaeróbio são a baixa remoção de patógenos e nutrientes, longo período de partida, possível produção de maus odores, necessidade de pós-tratamento, sensibilidade a variações de temperatura, presença de compostos tóxicos, sobrecargas orgânicas e hidráulicas, necessidade em se manter a alcalinidade alta (Seghezze et al., 1998; Andrade Neto & Campos, 1999).

2.4 O tratamento anaeróbio na estabilização de resíduos orgânicos

Segundo Hobson & Wheatley (1993), originalmente o propósito da digestão anaeróbia foi o de diminuir a poluição causada pela disposição descontrolada de efluentes no meio ambiente. Depois, durante a Primeira e Segunda Guerras, o objetivo desse processo era obtenção de energia. Com a crise do petróleo na década de 70, novamente aumentou a procura por energias alternativas. O período de altos preços e falta de estoque de petróleo foi seguido pela queda dos preços e pelo excesso de oferta de óleo na década de 80, desestimulando a busca por novos combustíveis (Hobson & Wheatley, 1993).

Hoje, o principal interesse por processos de digestão anaeróbia é devido à necessidade, cada vez maior, de se preservar o meio ambiente, e sua viabilidade não é mais medida em termos de produção de combustível, mas em capacidade de estabilização de resíduos (Hobson & Wheatley, 1993, Seghezze et al., 1998).

2.5 O processo de partida em um biodigestor anaeróbio

Chama-se de partida de um biodigestor ao início do processo que envolve a inoculação do sistema, a aclimatação do lodo ao resíduo e as condições de carga e vazão específicas para esta fase de adaptação.

A partida de um biodigestor é ponto de crucial importância, pois uma partida mal feita pode levar o sistema à falência antes mesmo de começar o processo de tratamento (Stronach et al., 1987). Hobson & Wheatley (1993) citam que o maior problema na partida de biodigestores reside, em muitos casos, no desconhecimento da composição do efluente, o que não possibilita a seleção de culturas apropriadas para digerir o substrato desejado.

Segundo Schimidell et al. (1986), a partida de um biodigestor significa uma operação em regime transiente, onde se está alterando condições de cultivo e, portanto, incorre-se no risco de uma inibição das arqueas metanogênicas. Um *start-up* (partida) executado de forma inconveniente pode levar a errônea conclusão de que o material a ser tratado não é biodegradável.

Hobson & Wheatley (1993) citam que uma das grandes causas de falência de um biodigestor ocorre durante a partida do mesmo, porque a flora metanogênica, que geralmente leva um tempo maior que a acidogênica para se reproduzir, não consegue metabolizar a metano todo o ácido orgânico produzido, causando queda do pH. Valores baixos de pH inibem a metanogênese e a situação tende a piorar. Assim baixas cargas orgânicas de entrada previnem a formação de grandes quantidades de ácido.

Um dos maiores problemas da partida consiste na adaptação dos microrganismos ao efluente, principalmente se este for complexo e heterogêneo. Uma vez estando a biomassa estabilizada, o reator também está, por isso, recomenda-se introdução gradual do resíduo até a carga desejada (Stronach et al., 1987). Segundo Hobson & Wheatley (1993), a partida de um biodigestor é relativamente fácil, pois as bactérias presentes no inóculo aumentam de número, sofrem mutações e expressam diferentes atividades enzimáticas conforme se adaptam ao substrato.

Nogueira (1986) cita duas maneiras de se iniciar a biodigestão: com ou sem adição de inóculo rico em arqueas metanogênicas. A vantagem da inoculação é reduzir o tempo de partida e alcançar mais depressa o período de estabilização do biodigestor com produção normal de biogás. No caso de não haver inoculação, alimenta-se continuamente o biodigestor com o substrato a ser tratado, até a obtenção de flora bacteriana desejável. Como prevenção, deve-se também partir com um tempo de retenção hidráulica elevado, diminuindo-o gradativamente de modo que os ácidos voláteis não se acumulem no reator (Craveiro, 1982).

Segundo Hobson & Wheatley (1993), uma maneira de se monitorar a partida é medir a produção de gás, verificar se é inflamável ou não e, se possível, analisar os componentes do gás, medir a produção de ácidos e o pH.

Smith et al. (1977) iniciaram a partida de um filtro anaeróbio alimentando-o e esperando que houvesse produção de gás. Fazia-se então um teste de chama queimando o biogás e verificando se havia formação de uma chama azul. Em caso afirmativo, fazia-se nova alimentação com uma carga maior, e assim por diante até se chegar ao valor de carga desejado.

Stronach et al. (1987) promoveram com sucesso a partida de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente para tratamento de efluente de indústria farmacêutica rico em n-propanol e dimetilformamida, com taxas crescentes de carga orgânica, que era aumentada com o aumento da DQO do afluente concomitante à redução do TRH.

Ruiz et al. (1997), tratando resíduo de abatedouros em um reator do tipo UASB (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo), fizeram a partida com cargas orgânicas crescentes de efluente, iniciando-se a alimentação com 0,5 kg DQO/m³.d. Após 20 dias aumentou-se a carga para 1 kg DQO/m³.d (TRH de 7 dias) e, a partir disso, a carga orgânica foi aumentada gradualmente até 4 Kg DQO/m³.d.

Motta (1985), estudando a digestão anaeróbia de manipueira, utilizou como inóculo, lodo procedente de um biodigestor de uma estação de tratamento de esgoto doméstico.

Fernandes Jr. (1989), estudando o tratamento da manipueira em reator de bancada de mistura completa, utilizou como inóculo lodo primário de esgoto originário de reator homogêneo alimentado com esgoto doméstico, lodo granulado de reator de fluxo ascendente e de lagoa de estabilização de resíduos de indústrias de farinha de mandioca. Os três inóculos apresentaram comportamento semelhante face a digestão da manipueira. A partida foi feita alimentando-se os reatores com manipueira diluída com carga orgânica de 0,32g sólidos voláteis por litro de reator. Uma vez estando os inóculos adaptados ao substrato, iniciou-se o processo de alimentação diária dos biodigestores, os quais não funcionaram bem devida a excessiva acidificação do meio, atribuída ao modelo de mistura completa dos reatores.

Lacerda (1991), trabalhando com biodigestor anaeróbio de duas fases para o tratamento de manipueira, utilizou como inóculo do reator metanogênico, um filtro anaeróbio de fluxo ascendente mantido a 32°C, esterco bovino diluído e aclimatado ao substrato através da adição de pequenas cargas de manipueira. Após adaptado, o biodigestor apresentou redução de DQO de até 78,8% e produção de metano de até 0,49L/g DQO destruída, para carga orgânica de entrada de 0,38 gDQO/L.d e TRH de 3 dias.

Fernandes Jr. (1995), fazendo o estudo cinético da fase acidogênica em um reator anaeróbio de mistura completa para tratamento de manipueira, utilizou como inóculo o fluido ruminal extraído de bovino fistulado, o qual foi filtrado e adicionado ao reator numa quantidade correspondente a 13,3% do volume útil do mesmo. O processo de partida foi feito com aumento progressivo de carga, de 1,1 a 3,3g DQO/L.d, simultaneamente à diminuição de TRH, de 10 para 6 dias. Após adaptação, conseguiu-se operar o reator com TRH de 1 dia e carga de entrada de 3,97g DQO/L.d. Em todo esse período o pH foi mantido entre 5,5 e 6,0, pela adição de NaOH 30%. O consumo de NaOH acompanhou o aumento da velocidade específica de formação dos produtos ácidos, atingindo valor máximo de 0,27g/g de sólidos voláteis adicionados, em TRH de 1 dia.

Barana (1996), fazendo o estudo de carga de manipueira da fase metanogênica de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente, não adicionou inóculo na fase ácida nem na metanogênica. A fase acidogênica ocorreu apenas com bactérias presentes no próprio substrato. A fase metanogênica foi apenas reativada, após 4 meses sem uso, uma semana depois de iniciada alimentação. A adaptação foi feita com cargas crescentes de manipueira a partir de 0,33 gDQO/L.d e TRH fixo em 3 dias. Após adaptado, o biodigestor chegou a apresentar redução de DQO de 88,75% com carga de entrada de 2,25 gDQO/L.d.

Sampaio (1996), estudando a viabilidade do processo de tratamento anaeróbio de manipueira em sistema de duas fases, utilizou como inóculo, em ambos os reatores, lodo proveniente de reator anaeróbio de leito fixo de uma Estação de Tratamento de Esgoto da SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná), da cidade de Maringá - PR. O reator acidogênico teve 80% de seu volume total de 5 litros preenchido com inóculo, sendo a adaptação feita com alimentação, a cada dois dias, de 1 litro de manipueira, o que equivale a TRH de 10 dias. A carga inicial foi de 450mg DQO/L.dia. A cada dois dias também se aumentava a carga de entrada de manipueira em 15%, em relação à concentração final estipulada em 3 g DQO/L.dia. Atingido esse valor de DQO, passou-se a aumentar o volume de entrada de manipueira em 1 litro a cada 2 dias, até que atingisse alimentação diária de 5 litros, ou seja, TRH de 1 dia.

Para o lodo inserido no reator metanogênico, Sampaio (1996) realizou a adaptação fora do digestor, em um recipiente plástico de 10 litros de volume, onde foram adicionados 9 litros de lodo, e, após cada TRH de 4 dias, retirava um determinado volume de sobrenadante e adicionava o mesmo volume de manipueira acidificada, até se chegar a adição de 5 litros de manipueira fermentada. Feita a adaptação preencheu-se 33% do reator metanogênico com o lodo aclimatado. A partir daí a alimentação foi contínua e o pH do afluente mantido entre 7,0 e 7,5 com adição de NaOH 0,5N. Sampaio (1996) obteve, com o processo em regime contínuo, redução de cianeto e de DQO de 90,33% e 89%, respectivamente.

2.6 Modelos de reatores para o tratamento anaeróbio da manipueira

A digestão anaeróbia é adequada ao tratamento de efluentes facilmente degradáveis incluindo, portanto, os efluentes de indústrias produtoras de amido. Apesar disso, várias são as dificuldades que podem se apresentar no tratamento deste tipo de resíduo. Quando se emprega reator de fluxo ascendente, torna-se difícil e oneroso manter o pH dentro dos limites de segurança. Os reatores que operam com resíduos amiláceos costumam apresentar baixa taxa de aplicação da biomassa, que se traduz na perda de lodo e instabilidade (Borja et al., 1995). Além disso, esse tipo de resíduo fermenta tão rápido que pode ocasionar a acidificação do reator (Cereda et al., 1990).

A digestão anaeróbia em duas fases foi proposta pela primeira vez por Ghosh & Pohland (1971). Esses autores comentam que o projeto tradicional dos reatores de digestão anaeróbia coloca os dois grupos de microrganismos (acidogênicos e metanogênicos) no mesmo ambiente físico e químico. Conseqüentemente, a operação desse processo depende inteiramente das características de sensibilidade e cinética de crescimento das metanogênicas, com tempo de geração estimado entre 2 e 11 dias, sob condições do processo convencional. Em razão da baixa velocidade de crescimento das metanogênicas, o TRH deve ser alto para que não sejam arrastadas do processo, a não ser que haja reciclagem de biomassa (Ghosh et al., 1975, Borja & Banks, 1994, Borja & Banks, 1996). Além disso, outra desvantagem deve-se à possibilidade de desequilíbrio na atividade dos microrganismos formadores de ácidos, cujo controle e prevenção pode ser difícil, ou até mesmo impossível, levando ao colapso do processo (Ghosh et al., 1975, Borja & Banks, 1994, Borja & Banks, 1996). Ghosh et al. (1985) concluíram que altas taxas de cargas orgânicas e baixo TRH favorecem o crescimento de

bactérias acidogênicas. Em razão disso, na digestão anaeróbia, efluentes com alta DQO são estimuladores da formação de ácidos voláteis, o que promove a acidificação do reator e a fase ácida.

Digestores de fase única não são viáveis no tratamento de efluentes com altas cargas orgânicas, devendo haver a separação das mesmas em dois ambientes fisicamente isolados (Ghosh et al., 1985). Segundo os mesmos autores, o teor de metano no biogás proveniente de reatores anaeróbios operados em duas fases é maior que nos de fase única, significando menor custo no processo de purificação do biogás. Outra vantagem do processo de duas fases é que, além de permitir operação com altas cargas orgânicas, pode-se trabalhar com TRHs menores. Obtém-se a mesma ou até maior redução de DQO, refletindo numa drástica redução no volume do reator e conseqüente redução do custo de implantação (Cohen et al., 1979, Ghosh et al., 1985).

O sistema de digestão de duas fases consiste em dois reatores que operam em série, separados fisicamente, onde em cada um se processa uma fase bioquímica, acidogênica e metanogênica. O desenvolvimento do primeiro reator é controlado para promover o crescimento e proliferação de bactérias formadoras de ácidos, enquanto que o segundo reator recebe o produto do primeiro e tem as condições ajustadas para serem ótimas às arqueas metanogênicas (Ghosh et al., 1975, Paris et al., 1983, Borja & Banks, 1996).

Ince (1998) cita que para se conseguir a separação das fases, técnicas têm sido empregadas, tais como a separação por membranas, controle cinético e de pH. A combinação das duas últimas técnicas, por serem mais eficientes, são as utilizadas para se conseguir essa separação.

Barbosa (1982), Ghosh et al. (1985) e Ince (1998) citam alguns benefícios da separação dos processos em duas fases, em comparação com o processo de fase única:

- possibilidade de manutenção de condições ambientais ótimas para cada grupo de microrganismos com o conseqüente aumento da velocidade de conversão do substrato, permitindo uma redução no volume total do reator;
- possibilidade de controle apropriado da taxa de aplicação do reator metanogênico, possibilitando a adaptação entre os formadores de ácido e os produtores de metano, evitando-se prejuízos decorrentes da redução do pH ou acúmulo de ácidos voláteis,
- remoção de lodo formado pela população de microrganismos formadoras de ácidos, de crescimento rápido, sem que ocorra redução das bactérias produtoras de metano, de crescimento lento.

Cereda et al. (1986), reconhecendo as diferenças fisiológicas entre os dois grupos de microrganismos, já sugeriam a adoção da digestão anaeróbia com separação de fases para o tratamento da manipueira.

Fernandes Jr. (1989), estudando o tratamento de manipueira sob digestão anaeróbia em reatores de bancada de mistura completa, verificou a instabilidade do processo, sendo esta atribuída ao modelo de reator empregado. Na conclusão do trabalho, o autor também sugeria a separação das fases, acidogênica e metanogênica, como alternativa para tratamento desse resíduo.

Para se estabelecer a otimização da separação de fases na digestão anaeróbia de manipueira foi necessário o estudo de TRH para a fase ácida (Fernandes Jr, 1995), estudo de carga para a fase ácida (Barana & Cereda, 2000), estudo de TRH para a fase

metanogênica (Lacerda, 1991), estudo de carga na fase metanogênica (Barana, 1996), para, no fim, poder se estudar o comportamento das fases em conjunto.

Lacerda (1991), no estudo cinético da fase metanogênica, tendo manipueira como substrato, concluiu que o TRH ótimo para essa fase é de 3 dias. A fase acidogênica foi conduzida em processo de batelada, temperatura e pressão ambiente (17°C e 669 mmHg), com pH mantido entre 5,5 e 6,0 através da adição de NaOH. O efluente da fase acidogênica, após ser diluído e estabilizado (pH 7,95), foi utilizado como substrato para a fase metanogênica em filtro anaeróbio mantido a 32°C. A mesma autora conseguiu 80% de eficiência na remoção da carga orgânica, com TRH de 3 dias, e rendimento de 0,68 litros de gás/g DQO destruída, com 75,5% de metano, ou seja, 0,555 litros de metano/g DQO destruída. Quanto a remoção de cianeto, para este TRH, obteve-se 37,5%.

Fernandes Jr. (1995), utilizando manipueira como substrato, fez o estudo cinético da fase acidogênica em reator anaeróbio de mistura completa, variando o TRH de 5 até 1 dia, e a carga orgânica de 1,1 a 3,3gDQO/L.d. O pH foi mantido entre 5,5 e 6,0 através da adição de NaOH 30%, e temperatura a 35°C. Concluiu que TRH de um dia é adequado para a fase acidogênica, quando a conversão da matéria orgânica a ácidos foi de 57%, resultado esse superior aos demais TRHs estudados (dois, três, quatro e cinco dias) e onde a conversão foi 39%, 39%, 40% e 35%, respectivamente.

Barana (1996) realizou estudo de carga de manipueira na fase metanogênica em filtro anaeróbio de fluxo ascendente. A fase ácida foi feita em batelada, sem adição de inóculo, à temperatura e pressão ambiente, com pH mantido entre 5,5 e 6,0, até estabilização, através de adição de 41,02 mL de NaOH 50% (p/v) por litro de manipueira. O pH no afluente da fase metanogênica foi de 6,9. Assim como Lacerda (1991) e Fernandes Jr.

(1995) fez-se correção dos teores de sais minerais, para que ficassem próximos à concentração da manipueira sem diluição. Constatou-se que, com TRH fixo em 3 dias e temperatura de 32°C, o biodigestor não apresentou sinais de instabilidade com cargas orgânicas de entrada de 0,33g, 1,10g, 2,25g, 5,24g e 8,48gDQO/L.d. Na análise cromatográfica do efluente dessa fase não foram detectados ácidos láctico, acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico e iso-valérico, provavelmente por haverem sido convertidos a gases.

Segundo Borja & Banks (1994), reatores anaeróbios de filme fixo são mais eficientes na remoção da matéria orgânica e produção de metano que os reatores que não possuem suporte para fixação das bactérias. Chua et al. (1997) complementam que reatores anaeróbios de filme fixo têm sido a opção mais fácil para tratar resíduos, além de suportar melhor choques de carga hidráulica. Sua estabilidade e habilidade de recuperação se devem à imobilização do biofilme, pois a biomassa retida se restabelece quando suas condições voltam a ser favoráveis.

Sampaio (1996) trabalhou com digestão anaeróbia de manipueira em biodigestor de duas fases. A fase acidogênica ocorreu em reator de mistura completa, TRH de 1 dia, pH do afluente mantido entre 5,5 e 6,0 através da adição de NaHCO_3 1N. A metanogênica foi feita em reator do tipo híbrido, com 50% do volume preenchido com bambu, TRH de 4 dias, pH do afluente do reator mantido entre 7,0 e 7,5 através da adição de NaOH 0,5N. Ambos os reatores foram operados à temperatura ambiente, carga orgânica de 3 a 6 g DQO/L.dia. Obteve redução média de DQO de 93%, cianeto livre 97% e produção de 0,32L de metano/g DQO destruída.

2.7 A fase acidogênica da biodigestão anaeróbia com separação de fases

A fase acidogênica da biodigestão anaeróbia constitui-se numa etapa onde microrganismos de diversas espécies degradam matéria orgânica complexa a ácidos orgânicos, CO_2 e H_2 (Eastman & Ferguson, 1981, Ghosh et al., 1985, Nogueira, 1986).

Segundo Eastman & Ferguson (1981), a fase acidogênica é vista como dois processos ocorrendo em série. No primeiro, sólidos degradáveis são hidrolisados a moléculas menores, solúveis. No segundo processo, as bactérias formadoras de ácidos usam esses compostos intermediários solúveis como fonte de energia e para o crescimento, resultando em produtos de fermentação e biomassa celular. Yang & Guo (1990) citam que, para formação do acetato, o propionato e o butirato são as duas substâncias intermediárias mais encontradas em digestores anaeróbios, seguidos de lactato e etanol.

Segundo Speece (1983) a pressão parcial de hidrogênio do reator acidogênico deve ser mantida baixa para favorecer as condições termodinâmicas de conversão de ácidos voláteis e álcoois em acetato (sob condições de 1 atm. de H_2). Caso contrário haverá acúmulo de ácidos propiônico e butírico.

Segundo Foresti et al. (1999), a conversão dos compostos intermediários a acetato é termodinamicamente desfavorável, ou seja, só ocorrerá no sentido de formação de acetato e hidrogênio se, ao mesmo tempo, esses dois componentes forem removidos do meio, o que acontece pela ação das metanogênicas.

Eastman & Ferguson (1981) afirmam que a etapa que pode limitar a fase ácida é a hidrólise do substrato solúvel particulado. Já a produção de carbono solúvel é significativamente afetada pela queda do pH. O carbono orgânico produzido nesta fase

consiste basicamente de ácidos orgânicos, que são de 85 a 95% do DQO medido, sendo os mais importantes o acético e o propiônico. A distribuição dos ácidos voláteis é afetada pelas condições de operação e principalmente pelo pH. Segundo Zoetemeyer et al. (1982), nesta fase, a perda de DQO na forma de gás é restrita a menos de 10%, e quando o efluente a ser tratado é rico em glicose, sacarose ou amido, a hidrólise não é mais a etapa limitante do processo, pois esses carboidratos são facilmente hidrolisados.

Os microrganismos da fase acidogênica são distintos daqueles da metanogênica quanto à cinética e requerimentos nutritivos (Eastman & Ferguson, 1981, Ghosh et al., 1985). McCarty & Smith (1986), Anderson et al. (1994) e Ince (1998), citam que o pH mais apropriado para as bactérias acidogênicas está entre 5,0 e 5,5. Segundo Raynal et al. (1998) o pH de 5,5 na fase acidogênica, além de propiciar melhores condições de crescimento para as bactérias hidrolíticas, desestimula a ação das metanogênicas, o que permite aumento na concentração de ácido acético e da acidificação.

Yeoh (1997), tratando efluente da produção de álcool de cana-de-açúcar em biodigestor de duas fases, manteve na fase acidogênica pH entre 4,5 e 5,0. Segundo Weiland & Wulfert (1988) e Aivadisis et al. (1989) citados por Yeoh (1997), o pH ótimo para acidificação é entre 4,0 e 5,0. Já Zoetemeyer et al. (1982), citam que valores de pH abaixo de 4,5 são inibitórios para as bactérias acidogênicas.

Chanakya et al. (1992), estudando tratamento anaeróbio de lixo urbano em reator de duas fases, conseguiram notar claramente a separação das fases quando a quantidade total de ácidos orgânicos dentro do biodigestor acidogênico era de 5 a 6 g/L e pH 5,0. Os mesmos autores sugerem que a eficiência dos digestores de duas fases pode ser

calculada baseando-se na quantidade de ácidos orgânicos produzidos na fase ácida e na fase metanogênica.

Cohen et al. (1979) citam que a fermentação ácida de meio contendo 1% (peso/volume) de maltose resultou na produção de 1,1g de ácidos graxos voláteis e etanol, 1,1 g de células secas, 1,8 L de H₂ e 1,3 L de CO₂. Não se detectou traços de metano no biogás gerado.

Altas cargas orgânicas e baixos TRH favorecem as bactérias acidogênicas produtoras de ácidos (Ghosh et al., 1985). Cereda et al. (1986) notaram que o processo fermentativo de uma suspensão amilácea de composição definida, elaborada à base de fécula de batata e sais para assemelhar-se à manipueira, originou ácido acético, propiônico e butírico, e quantidades menores de iso-butírico, valérico e iso-valérico.

Beeftink & Heuvel (1987), estudaram a fermentação de meio contendo glicose a 55,5 mmol/L como única fonte de carbono, pH mantido em 5,8 através de correção automática com NaOH e temperatura de 30° C. Notaram que a glicose foi convertida completamente a acetato (15 mmol/L) e butirato (16 mmol/L) e, em menor quantidade, a propionato (3 mmol/L). Observaram também grande produção de ácido valérico, que foi atribuído a processos de lise celular, pois este não é produto comum da fermentação da glicose, mas sim da fermentação de macro moléculas mais complexas.

2.8 A fase metanogênica do processo de biodigestão anaeróbia de duas fases

Na fase metanogênica da biodigestão anaeróbia ocorre a conversão dos ácidos orgânicos da fase acidogênica a metano, CO₂ e água. Segundo Foresti et al. (1999), a metanogênese pode ser realizada por bactérias acetotróficas, a partir da redução do ácido acético, ou por bactérias hidrogenotróficas, a partir da redução do dióxido de carbono com H₂. Cerca de 70% do metano gerado nesta fase é proveniente da redução do acetato, e os outros 30% vêm, principalmente, da redução do CO₂ com H₂ (Yang & Guo, 1990).

McCarty & Smith (1986), Anderson et al. (1994), Ince (1998) e Foresti et al. (1999), afirmam que as espécies metanogênicas são sensíveis a baixos valores de pH, recomendando a operação do reator em pH próximo à neutralidade.

Anderson et al. (1994), fazendo o estudo microbiológico de um biodigestor de duas fases, utilizando efluente de laticínio como substrato, constataram que o número de metanogênicas e não-metanogênicas é diferente no reator acidogênico e metanogênico. Na fase acidogênica, com pH mantido entre 5,0 e 5,5, a concentração de espécies metanogênicas foi de 0,01 a 1%, enquanto na fase metanogênica, com pH mantido entre 7,2 e 7,5, essa concentração ficou entre 1 e 9% da biomassa total.

2.9 Monitoramento e controle do processo de digestão anaeróbia

Segundo Chernicharo et al. (1999), os objetivos de qualquer sistema de tratamento de efluentes, sejam eles proteção à saúde da população ou ao meio ambiente, só serão alcançados se o processo for bem concebido, detalhado, implantado e, também,

corretamente operado. Os mesmos autores sugerem o fluxograma, ilustrado na Figura 1, para se alcançar os resultados desejados.

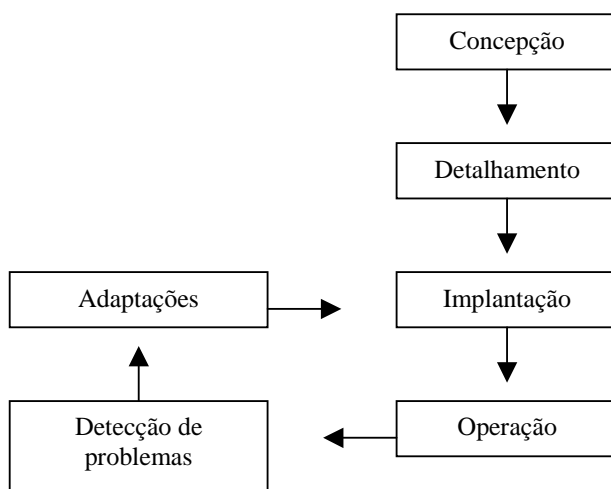


Figura 1. Fluxograma de ações para a consecução de um sistema de tratamento de efluentes.

Fonte: Chernicharo et al., 1999

Tendo como objetivo a transformação em biogás da maior quantidade possível de matéria orgânica contida no substrato, um sistema de digestão anaeróbia deve trabalhar dentro de estreitos limites operacionais, que o tornam vulnerável a desequilíbrios provocados por variações que afetam diretamente as arqueas metanogênicas. Estas são facilmente inibidas por agentes químicos, variações de temperaturas, concentração do substrato na fonte de carbono e adjuntos, de modo que um sistema que pretenda controlar este

processo deve eleger certas variáveis de controle e a manutenção constante de outras, considerando-se a estratégia a ser aplicada.

Segundo Pullammanappallil et al. (1991), o planejamento da estratégia de controle, busca reduzir a extensão da dificuldade em se controlar sistemas onde por exemplo, uma carga de alimentação acima da média produziria um pico de produção de biogás que fugiria à capacidade de destino do produto, além de colocar fora de operação os sensores que monitoram o sistema. De qualquer modo, os sistemas de controle não são efetivos quando há agentes inibidores no substrato dos biorreatores, e este problema torna-se uma exceção que não é considerada em projetos.

Um aumento da taxa de alimentação num processo contínuo de digestão anaeróbia já estabilizado, provocará um aumento da concentração de ácidos voláteis, hidrogênio molecular e dióxido de carbono no reator acidogênico. O desequilíbrio produzido se reflete na queda do valor de pH e conseqüente diminuição do efeito tampão de carbonatos, que tendem a desaparecer em soluções com pH menor que 4,0. Esta taxa por sua vez afeta a atividade das bactérias hidrolíticas que, neste processo, hidrolizam os oligossacarídeos presentes na manipueira em açúcares menores, disponibilizando-os às bactérias acidogênicas. Como conseqüência, num primeiro momento observa-se um aumento da concentração de ácidos orgânicos, seguido de um consistente decréscimo desta concentração devido à diminuta atividade microbiana (Pullammanappallil et al., 1991).

A correção para um desequilíbrio como este, seria a adição de substâncias de reações básicas para aumentar o pH e tamponar o meio de fermentação. Rozzi et al. (1988) adotam semelhante estratégia, utilizando bicarbonato de sódio e de cálcio para manter estáveis as condições em um reator UASB.

Assim que o resultado do tratamento de efluentes esteja dentro do planejado, deve-se monitorar o sistema constantemente através de variáveis previamente estipuladas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local da pesquisa

O experimento foi realizado em biodigestores de bancada localizados no CERAT (Centro de Raízes e Amidos Tropicais) na UNESP (Universidade Estadual Paulista), Fazenda Experimental Lageado, campus de Botucatu – SP.

3.2 Os biodigestores

Os biodigestores utilizados já haviam sido empregados no estudo cinético da fase metanogênica para tratamento da manipueira por Lacerda (1991), no estudo cinético da fase acidogênica para o mesmo substrato por Fernandes Jr. (1995) e no estudo de carga da fase metanogênica por Barana (1996). As condições de uso empregadas, agitação,

temperatura e TRH, foram as mesmas utilizadas pelos autores já citados. Tanto os reatores quanto os gasômetros eram construídos em tubos de PVC (policloreto de vinila). O afluente era conduzido ao interior dos biodigestores através de bombas peristálticas ligadas a temporizadores, de maneira que a cada hora as bombas funcionavam durante 15 minutos, permitindo alimentação intermitente de substrato no biodigestor. Optou-se por este tipo de alimentação por se ter como fator limitante a baixa resistência das bombas empregadas.

O reator acidogênico utilizado foi do tipo fluxo ascendente agitado intermitentemente. As dimensões do reator eram de 10,26 cm de diâmetro por 100,00 cm de altura, sendo o volume útil de 6 litros. O material presente no reator era agitado durante um minuto por hora com o auxílio de uma bomba centrífuga de 50 watts ligada a um temporizador. O reator permaneceu em banho-maria com temperatura mantida a 35°C através de aquecedores situados em diferentes alturas e ligados a um termostato. Durante todo o experimento o TRH empregado foi de um dia (Fernandes Jr., 1995). Não se utilizou nenhum tipo de inóculo no biodigestor acidogênico, pois as bactérias que promoviam a acidificação do substrato já estavam presentes na manipueira.

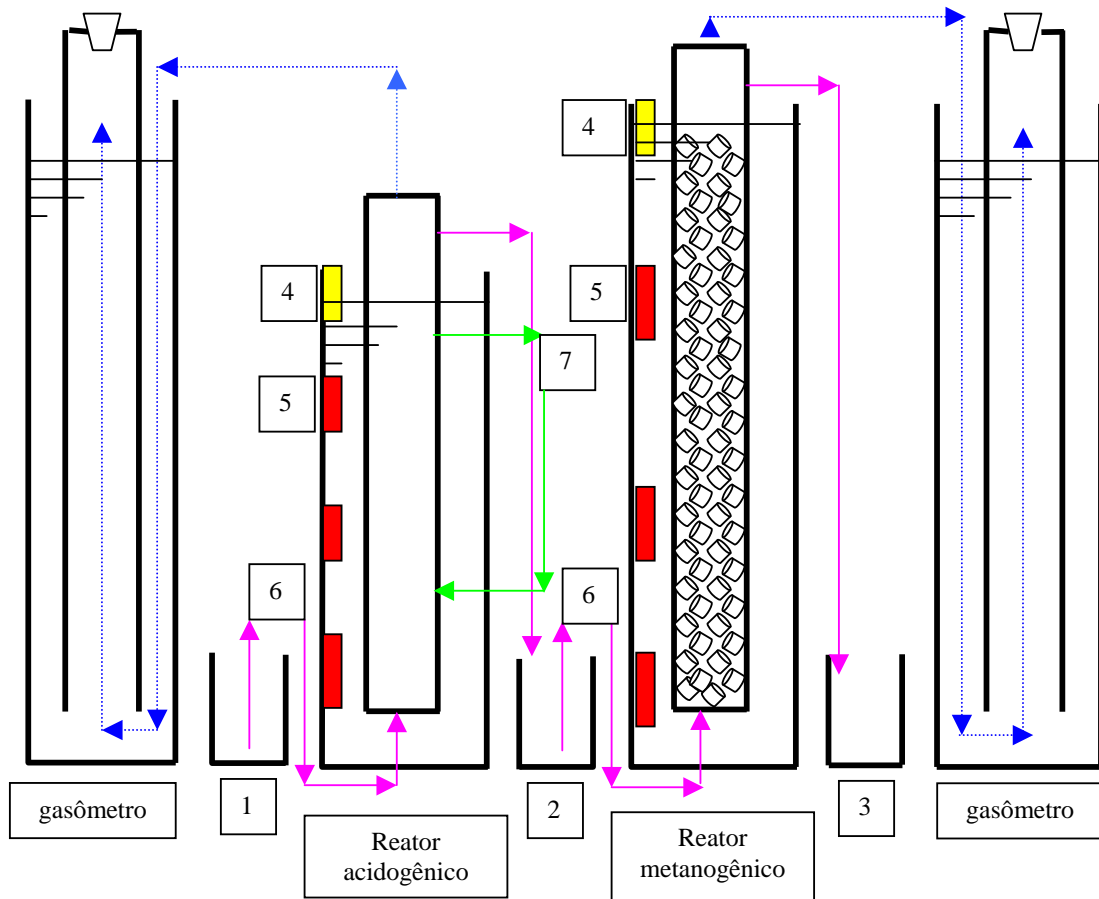
O reator metanogênico era um filtro anaeróbico de fluxo ascendente que durante todo o experimento foi operado com TRH de três dias (Lacerda, 1992). Possuía 150,00 cm de altura e 10,26 cm de diâmetro, apresentando volume útil de 9,33 litros. Como suporte para as bactérias utilizou-se anéis de PVC de 1,27 cm de diâmetro e 2 cm de comprimento, que ocuparam toda a extensão do reator. A vazão de alimentação foi de 3,11L/d. O reator permaneceu em banho-maria com temperatura mantida a 32°C através de aquecedores situados em diferentes alturas e ligados a um termostato. O reator não precisou

passar por um período de aclimação. Após duas semanas de operação já havia se detectado produção de biogás.

3.3 O gasômetro

Cada biodigestor estava acoplado a um gasômetro do tipo cúpula flutuante, feito com tubos de PVC, conforme Figura 2. Cada cúpula estava ligada a um contrapeso, não permitindo a compressão do biogás produzido. O tubo mais largo, tampado na base, ficava cheio de solução salina acidificada (25% de cloreto de sódio e 3% de ácido sulfúrico) (Fernandes Jr, 1995), onde o tubo mais estreito, tampado na parte superior, flutuava. Conforme o biogás era produzido, o tubo mais estreito do gasômetro enchia-se de gás e subia. Medindo-se o volume de tubo deslocado, e fazendo-se as correções com relação a umidade e temperatura, obtia-se o volume de biogás produzido nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão). Os gasômetros possuíam um orifício no topo que permanecia tampado com uma rolha provida de um termômetro. Assim, uma vez feita a leitura do volume de gasômetro deslocado e a medida da temperatura do gás, o gasômetro era esvaziado com a retirada da rolha.

A solução salina acidificada era utilizada para se formar um selo d'água, e para que não houvesse dissolução do CO₂ produzido no líquido de enchimento do gasômetro, permitindo-se assim a quantificação mais precisa do gás gerado no biodigestor (Fernandes Jr., 1995).



- 1 – Afluente do reator acidogênico (manipueira) (Ponto de coleta 1)
- 2 – Efluente do reator acidogênico/afluente do reator metanogênico (Ponto de coleta 2)
- 3 – Efluente do reator metanogênico (Ponto de coleta 3)
- 4 – Termostato e termômetro (em amarelo)
- 5 – Aquecedor (em vermelho)
- 6 – Bomba peristáltica
- 7 – Bomba de recirculação
- ▶ Biogás
- ▶ Manipueira
- ▶ Manipueira recirculada

Figura 2. Esquema dos biodigestores acidogênico e metanogênico e respectivos gasômetros.

3.4 O substrato

A manipueira utilizada como substrato foi obtida na Plaza – Indústria e Comércio Ltda., fábrica de farinha de mandioca em Santa Maria da Serra – SP, cidade localizada a 60km de Botucatu. O fluxograma da produção da farinha de mandioca realizada na Plaza encontra-se na Figura 3. Era coletada uma vez a cada quinze dias no final de um tubo de aproximadamente 50m de comprimento, que se iniciava abaixo das prensas.

Feita a coleta, a manipueira era conduzida imediatamente ao CERAT. Durante o trajeto de Santa Maria da Serra até o CERAT, que durava cerca de 40 minutos, ocorria a decantação do amido, o qual era separado e descartado. O material sobrenadante era armazenado em garrafas tipo PET (polietileno tereftalato) de 2L e congelado a -18°C .

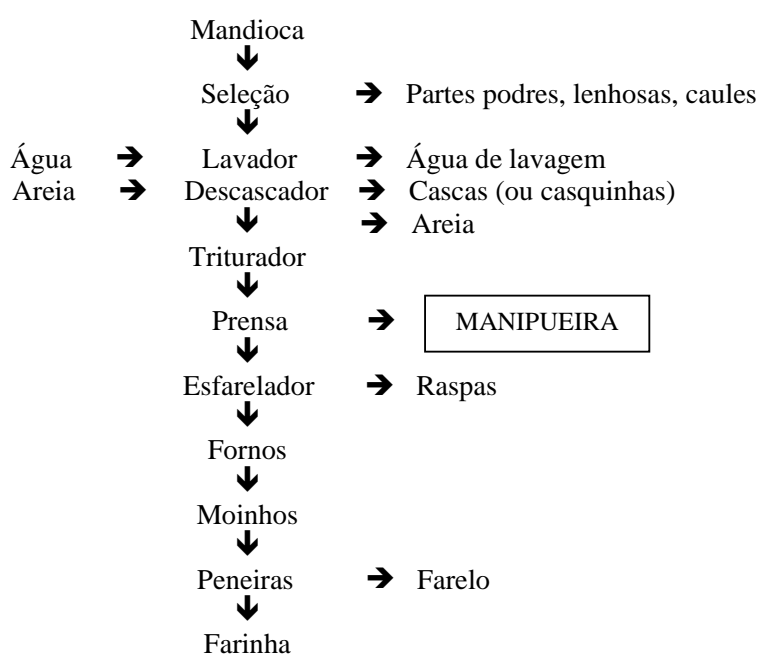


Figura 3. Fluxograma da produção de farinha de mandioca (Del Bianchi, 1998).

Durante congelamento ocorria sedimentação de amido que ainda havia permanecido na manipueira, porém apenas o líquido sobrenadante de cada garrafa era utilizado na alimentação do reator acidogênico.

3.5 Desenvolvimento do experimento

O experimento foi realizado em duas fases. Na primeira fase trabalhou-se em quatro etapas, de 1 a 4, e não houve correção de pH do afluente do reator metanogênico. Na segunda fase trabalhou-se em seis etapas, de 5 a 10, fez-se correção diária o pH do afluente do metanogênico com NaOH 50% (p/v) para valores entre 6,5 e 7,0, faixa ótima de crescimento das metanogênicas (Lacerda, 1991, Speece, 1996, Raynal et al., 1998).

O efluente do reator acidogênico foi utilizado como afluente do metanogênico sem nenhuma diluição. O pH do reator acidogênico foi corrigido diariamente, nas duas fases, com NaOH 50% (p/v) para que se mantivesse entre 5,5 e 6,0, ótimo para as bactérias acidogênicas (Fernandes Jr., 1995, Ince, 1998, Raynal et al. 1998).

As amostras analisadas foram coletadas sempre no último TRH de cada etapa, quando o reator estava operando em regime contínuo. O TRH do reator acidogênico foi de um dia e do metanogênico de 3 dias.

As diferentes cargas orgânicas empregadas em cada etapa foram obtidas através de diluições da manipueira com água apenas no afluente do reator acidogênico, conforme mostrado no Quadro 1. Sendo assim, com exceção das etapas onde fez-se correção

de pH do afluente do reator metanogênico, este era exatamente o efluente do acidogênico, ou seja, não fez-se diluição de substrato entre os dois reatores.

Quadro 1. Cargas orgânicas utilizadas nas diferentes etapas do experimento

Etapas	Diluições (manipueira:água)	Carga orgânica de entrada (gDQO/L.d)	
		Reator acidogênico	Reator metanogênico
1	1:3	24,97	6,56
2	1:2	27,75	9,45
3	1:1	52,66	16,42
4	1:0	54,22	17,80
5	1:5	18,42	4,04
6	1:4	20,60	6,16
7	1:3	25,00	8,46
8	1:2	49,56	12,54
9	1:1	53,95	17,59
10	1:0	53,46	17,05

3.6 Pontos de coleta das amostras

Em cada etapa, descritas no item 3.5, coletou-se, para análises, amostras de água residuária nos pontos 1, 2 e 3 descritos na Figura 2:

- ponto 1, afluente do reator acidogênico;
- ponto 2, efluente do reator acidogênico/afluente do metanogênico;
- ponto 3, efluente do reator metanogênico.

As amostras de biogás eram coletadas em frascos de vidro de 200mL totalmente vedados e analisadas no Laboratório do Departamento de Engenharia Rural na UNESP de Jaboticabal, senão no mesmo dia, no máximo no dia seguinte ao da coleta, conforme descrito no item 3.7.3.

A amostragem era feita encaixando-se o frasco, que possuía duas extremidades abertas com mangueira de silicone em cada uma, no tubo de passagem de biogás entre o biodigestor e o gasômetro. Tampava-se a saída do frasco coletor que estava entre o biodigestor e o frasco, abaixava-se a cúpula flutuante do gasômetro para que houvesse acúmulo de gás com pressão dentro do frasco e, então, fechava-se a outra saída do frasco.

3.7 Análises realizadas durante o experimento

3.7.1 Determinação de alcalinidade e acidez volátil

Alcalinidade é a capacidade que a amostra possui de neutralizar ácidos enquanto que acidez é a capacidade quantitativa de um ácido reagir com uma base forte num determinado pH. Para medi-los utilizou-se metodologia descrita por Silva (1977), a qual expressa alcalinidade em mg CaCO_3/L e acidez em mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{L}$.

3.7.2 Determinação do teor de cianeto total

Análise realizada segundo método enzimático/colorimétrico proposto por Essers et al. (1993). Por este método quantifica-se tanto o cianeto livre quanto o que está ligado num açúcar formando o glicosídeo cianogênico Linamarina. Nesta análise utiliza-se a enzima Linamarase que após um determinado tempo de ação, hidroliza a Linamarina presente na amostra liberando o cianeto. Utiliza-se então Cloramina-T que se ligará ao cianeto e junto com ácido isonicotínico e ácido 1,3 dimetil barbitúrico provocará mudança de cor do meio que poderá ser medida em espectrofotômetro a 605 nm. Numa curva padrão calculada com diferentes concentrações de KCN, substitui-se o valor de absorbância medido e chega-se à concentração de cianeto da amostra.

3.7.3 Determinação da composição do biogás

Essa medida é importante para poder se avaliar o rendimento do processo, além da possibilidade do uso do biogás como combustível, já que se quantifica, além de CO₂ o teor de CH₄. Para esta análise, utilizou-se metodologia descrita por CETESB (s.d.) num cromatógrafo a gás marca FINNIGAN, modelo GC-9001, coluna Porapak-Q e peneira molecular à temperatura de 60°C. O gás de arraste utilizado foi hidrogênio, e o detector de condutividade térmica, regulado à temperatura de 100°C.

3.7.4 Determinação do volume de biogás produzido

A determinação do volume de biogás produzido fez-se através da medida da altura de gasômetro deslocado. Fazendo-se a correção deste volume com relação à umidade, fator F presente no Quadro 2, e aplicando-se na Equação IV, tem-se o volume do gás nas CNTP.

$$\frac{P_0 \times V_0}{T_0} = \frac{P_1 \times V_1}{T_1} \times F \quad \text{Equação IV}$$

Onde:

P_0 – pressão na CNTP (760 mmHg)

V_0 – volume na CNTP

T_0 – temperatura na CNTP (293K)

P_1 – pressão local de Botucatu – S.P. (691,86 mmHg)

V_1 – volume medido (L)

T_1 – temperatura medida (K)

F – fator de correção de umidade

Quadro 2. Fator (F) de correção de umidade do biogás com relação à temperatura

Temperatura (°C)	F
30	0,9540
31	0,9512
32	0,9484
33	0,9454
34	0,9423
35	0,9390
36	0,9355
37	0,9319
38	0,9281
39	0,9242
40	0,9200

Fonte: IPT/USP citado por Fernandes Jr. (1995)

3.7.5 Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é uma medida quantitativa do oxigênio utilizado para degradar toda a matéria orgânica presente na amostra. Quanto mais oxigênio for utilizado, maior o teor de matéria orgânica presente na amostra.

Para se medir a DQO, utilizou-se o método colorimétrico de refluxo fechado descrito em APHA (1992), sendo os reagentes utilizados todos preparados em laboratório.

3.7.6 Determinação de Sólidos Totais e Voláteis

Determinou-se o teor de sólidos totais e voláteis segundo metodologia descrita em APHA (1992).

3.7.7 Determinação de pH

Pelo fato de se conhecer a faixa de pH ideal para o crescimento das bactérias acidogênicas e metanogênicas, o pH é uma medida importante para se avaliar rapidamente as condições do biodigestor. Essa determinação foi feita segundo metodologia descrita em APHA (1992), utilizando-se um pHmetro da marca Tecnopon modelo PA200.

3.7.8 Determinação de minerais

Foram determinados os teores de Carbono, Nitrogênio, Fósforo, Potássio, Cálcio, Magnésio, Enxofre, Zinco, Manganês, Cobre, Ferro e Sódio. Os minerais são importantes como suplemento para as bactérias, porém a legislação permite quantidades limites dessas substâncias no efluente industrial.

O teor de carbono foi medido segundo Camargo et al. (1986), onde a matéria orgânica é oxidada com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico, utilizando como catalizador da oxirredução o calor desprendido na diluição do ácido sulfúrico, faz-se então um a titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

Os outros minerais foram determinados segundo metodologia descrita em LANARV – Laboratório Nacional de Referência Vegetal (1983), sendo o nitrogênio determinado pelo método micro-Kjedahl, o fósforo por colorimetria do metavanadato, o enxofre por gravimetria do sulfato de bário, o potássio por fotometria de chama e o cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês, zinco e sódio por espectrofotometria de absorção atômica.

3.7.9 Determinação de açúcares e ácidos orgânicos voláteis

Os teores de glicose, frutose, ácidos acético, láctico e propiônico foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, sendo o equipamento utilizado da marca HP e a coluna e pré-coluna da marca Bio-Rad modelo HPX-87H. As condições empregadas foram:

- fase móvel: H₂SO₄ 0,01N
- fluxo da fase móvel: 0,7 mL/min
- temperatura da coluna: 60°C
- detector: índice de refração

3.7.10 Análise estatística utilizada

Para melhor compreensão dos resultados de teor de minerais dos substratos utilizados, fez-se uma análise multivariada dos dados (análise de componentes

principais – PCA) empregando-se o programa *Einsight* (Infometrix, Woodinville, Washington, EUA). O PCA é um método para extração da variação sistemática de uma matriz de dados, sendo usado tanto para a classificação quanto para a descrição e interpretação. Baseia-se na modelagem da variância/covariância da matriz de dados em um modelo que representa as variações significativas (Dupuy et al., 1997). Para adequar os dados, fez-se um tratamento autoescalar prévio à análise de componentes principais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste experimento foram obtidos através de análises de amostras coletadas sempre na última semana de cada carga, quando os reatores se encontravam em regime estacionário.

4.1 Caracterização do substrato

As características da raiz podem interferir nas características da manipueira dela extraída, já que a mesma faz parte da constituição da raiz. Segundo Viégas (1976), Cock (1987) e Schiocchet & Ternes (1996), citados por Del Bianchi (1998), são vários os fatores que podem afetar a composição da mandioca, entre eles a época, o tipo de solo, a temperatura, a altitude, a umidade e a variedade cultivada. Assim foi necessária a caracterização da manipueira em cada lote utilizado.

Nos Quadros 3, 4 e 5 apresenta-se a composição da manipueira empregada, comparada com informações da literatura. O lote 1 não apresenta o teor de minerais devido à perda das amostras. As variações observadas são decorrentes dos fatores citados na literatura, já que equipamentos e mão de obra na empresa foram fixados.

Quadro 3. Teores de sólidos totais e voláteis dos lotes de manipueira utilizados em comparação com dados da literatura

Lotes	Data de coleta	Sólidos (%)				SV/ST	SF/ST
		Totais	CV (%)	Voláteis	CV (%)		
1	20/09/98	6,96	1,17	6,12	1,19	0,87	0,12
2	21/10/98	7,59	3,54	7,05	13,14	0,92	0,07
3	11/11/98	5,82	0,86	5,32	1,32	0,91	0,08
4	20/01/99	6,52	3,73	5,18	10,15	0,79	0,20
5	09/02/99	3,75	13,99	3,19	16,78	0,85	0,14
6	29/03/99	5,34	4,37	4,63	7,00	0,86	0,13
7	14/04/99	5,38	3,86	4,40	2,33	0,81	0,18
8	28/04/99	3,34	4,49	2,67	7,21	0,79	0,20
9	12/05/99	5,50	15,64	4,54	22,82	0,82	0,17
10	26/05/99	5,21	1,04	4,52	0,62	0,86	0,13
Fernandes Jr. (1995)		6,00	n. a.	5,40	n. a.	0,90	0,10
Cereda (1994)		6,28	n. a.	5,23	n. a.	0,83	0,16
Sampaio (1996)		5,81	n. a.	5,08	n. a.	0,87	0,12
Barana (1996)		4,51	n. a.	3,83	n. a.	0,84	0,15

n. a. – não analisado

SF – Sólidos Fixos

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

CV – Coeficiente de Variação

Quadro 4. Teores de DQO e cianeto total dos lotes de manipueira utilizados neste experimento em comparação com dados de literatura

Lotes	Data de coleta	DQO (g/L)	Coefficiente de Variação (%)	Cianeto Total (mg/L)	DQO:N:P
1	20/09/98	110,5	7,09	122,16	n. a.
2	21/10/98	61,77	10,98	134,52	1791:8:1
3	11/11/98	50,00	7,22	141,38	1416:17:1
4	20/01/99	74,34	4,94	83,86	72:0,7:1
5	09/02/99	64,74	3,91	79,22	378:10:1
6	29/03/99	53,4	0,11	n. a.	133:3:1
7	14/04/99	49,9	7,88	n. a.	939:11:1
8	28/04/99	41,6	5,06	n. a.	370:6:1
9	12/05/99	63,1	2,50	n. a.	307:6:1
10	26/05/99	54,2	3,82	n. a.	157:4,3:1
Fernandes Jr. (1995)		69,3	n. a.	206,83	277:8:1
Cereda (1994)		63,0	n. a.	444,00	393:30:1
Sampaio (1996)		92,0	n. a.	n. a.	541:10:1
Barana (1996)		60,0	n. a.	140,68	200:10:1

n. a. - não analisado

Pelos valores dos Quadros 3 e 4 comprova-se os relatos da literatura de que o substrato varia na sua composição. O teor de DQO variou de 41,5 g/L a 110,5 g/L. Não foi possível se estabelecer uma correlação entre os valores de sólidos totais e voláteis e DQO.

Barana (1996), trabalhando com biodigestor anaeróbio de duas fases, também não encontrou correlação entre os valores de sólidos totais e DQO presentes na manipueira de alimentação. Porém, a mesma autora notou acréscimo na concentração de sólidos voláteis proporcional ao acréscimo de DQO. Fernandes Jr. (1995) também observou acréscimo de SV em manipueira proporcional ao acréscimo de DQO. Fernandes Jr. (1995)

utilizou manipueira proveniente da Fábrica Modelo, situada na Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP de Botucatu, onde foi processada mandioca da variedade IAC-82824, com 12 meses de cultivo. Barana (1996) utilizou manipueira de apenas um lote coletado em dezembro, época da entre-safra, na Indústria de Farinha de Mandioca Plaza, para todo o experimento, enquanto que neste trabalho, a manipueira utilizada em cada etapa é proveniente de diferentes épocas do ano e diferentes coletas, aproximando-se mais da realidade da empresa.

Segundo Souza (1984), as relações C/N e C/P ideais para a digestão anaeróbia são em torno de 25 e 150, respectivamente. Foresti et al. (1999) citam que, além de nitrogênio e fósforo, enxofre também é considerado essencial para a metanogênese, numa concentração próxima à concentração de fósforo. Foresti et al. (1999) também citam que a relação DQO:N:P de 500:5:1 atende às necessidades de macronutrientes dos microrganismos anaeróbios. Verifica-se no Quadro 4 que os lotes dois, três e sete apresentaram valores dessas relações fora do proposto por Souza (1984) e Foresti et al. (1999), sendo necessária a adição de nitrogênio no lote dois e adição de fósforo nos lotes dois, três e quatro.

Nos experimentos de biodigestão anaeróbia realizados por Lacerda (1991), Fernandes Jr. (1995) e Barana (1996), onde o substrato utilizado era manipueira diluída, a correção da concentração de macro e micro nutrientes foi feita para que ficasse próxima à da manipueira sem diluição e sem preocupação em atender aos limites estabelecidos pela literatura. Nos três casos mostrou-se viável o tratamento da manipueira pelo processo de biodigestão anaeróbia, não sendo pois esse fator considerado limitante ao processo.

Quadro 5. Teores de açúcares e ácidos orgânicos presentes nos diferentes lotes de manipueira

Lotes	Época de coleta	Açúcares (g/L)		Ácidos (g/L)		
		Glicose	Frutose	Lático	Acético	Propiônico
1	20/09/98	4,75	12,85	3,58	5,42	5,70
2	21/10/98	7,86	15,03	3,42	0,48	1,04
3	11/11/98	14,66	18,74	0,79	1,28	1,08
4	20/01/99	n. d.	9,08	4,01	3,64	0,01
5	09/02/99	1,30	1,19	1,48	2,44	n. d.
6	29/03/99	8,58	22,26	0,78	0,88	n. d.
7	14/04/99	0,19	0,67	0,74	6,81	2,98
8	28/04/99	2,82	9,06	0,55	0,84	n. d.
9	12/05/99	3,55	3,09	2,16	4,64	2,73
10	26/05/99	10,41	n. d.	0,14	0,02	n. d.

n. d. – não detectado

A presença de ácidos orgânicos no substrato, Quadro 5, pode ser explicada pelo tempo gasto, duas horas, entre a coleta da manipueira e o armazenamento sob refrigeração. A manipueira possui açúcares de fácil fermentação, que sob temperaturas elevadas, se degradam rapidamente a ácidos orgânicos. Os resultados confirmam informações anteriores, Cereda (1996), de que a maior parte da matéria orgânica presente na manipueira é devida à presença de açúcares solúveis.

O teor de minerais da manipueira utilizada pode ser comparada, Quadro 6, com dados de literatura, onde também se encontram as relações C/N e C/P. Esses dados foram trabalhados estatisticamente através do programa de análise multivariada

Einsight, onde se determina os componentes elementares principais que explicam a variância do conjunto de dados (Figura 4).

Quadro 6. Teores de minerais da manipueira utilizada e conforme literatura

Lotes	Data de coleta	Minerais analisados (mg/L)												
		N	C	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Mn	Cu	Fe	C/N	C/P
2	21/10/98	960	8 173	111	894	1 590	495	n. d.	120	4,5	12,5	36,0	9	73
3	11/11/98	1 300	5 565	64	1 340	960	300	n. d.	110	n. d.	9,0	14,0	4	86
4	20/01/99	1 275	8 463	1 584	1 792	1 425	420	9	18	n. d.	3,0	36,0	7	5
5	09/02/99	1 950	26 492	198	1 060	661	408	99	17	2,4	1,3	6,6	14	133
6	29/03/99	1 470	21 623	406	2 280	700	390	105	20	3,0	1,0	5,3	15	53
7	14/04/99	1 330	6 608	106	4 156	530	162	44	5	3,0	0,6	3,6	5	62
8	28/04/99	1 035	11 594	170	1 449	998	354	41	9	2,1	0,9	5,0	11	68
9	12/05/99	1 536	11 594	255	3 324	1 093	492	76	18	4,8	1,5	11,6	8	45
10	26/05/99	1 570	23 188	352	3 426	424	235	103	8	2,4	1,1	6,2	18	65
Fernandes Jr. (1995)		2 000	35 000	250	2 810	200	290	78	3	3,3	1,2	7,0	15	140
Cereda (1994)		4 900	37 000	160	1 863	227	405	195	5	3,7	1,1	15,3	8	231
Sampaio (1996)		1 700	32 100	170	n. a.	60	n. a.	21	5	n. a.	n. a.	106,0	19	188
Barana (1996)		3 000	35 000	300	3 800	400	600	200	5	3,5	1,4	6,4	12	116

n. a. – não analisado

n. d. – não detectado

Fazendo-se a análise de componentes principais dos dados do Quadro 6, foi possível agrupar os lotes de manipueira em diferentes grupos, que se diferenciavam, principalmente, pelos teores de carbono, nitrogênio e enxofre e teores de micronutrientes. Na Figura 4 encontram-se os dez lotes de manipueira que foram utilizados como substrato e próximos a eles, os elementos minerais que se destacaram em cada um.

Figura 4. Análise de componentes principais, com pré-tratamento autoescalar, dos diversos lotes de maniveira utilizados no experimento coletados em diferentes épocas.

Fazendo-se a análise de componentes principais dos dados presente no Quadro 6, tem-se que o primeiro componente principal (PC1) explica 48,97% da variância do conjunto de dados e o segundo componente principal (PC2) explica 16,52%. Comparando-se a posição de minerais e lotes, observa-se que os lotes cinco, seis, nove e dez, que compreendem os meses de fevereiro a maio, são os mais próximos entre si com relação ao teor de carbono, nitrogênio e enxofre. O lote sete, de abril, se destaca dos demais devida à alta concentração de potássio. Já o lote dois, de outubro, é o que apresenta maiores teores dos micronutrientes, ferro, cobre e zinco.

4.2 Resultados de produção e rendimento de biogás, DQO, teor de sólidos totais e voláteis, alcalinidade e acidez volátil nas etapas onde não houve correção de pH no afluente do reator metanogênico (etapas 1 a 4)

4.2.1 Produção e rendimento de biogás

A produção e rendimento de biogás durante as etapas onde não houve correção de pH no afluente do reator metanogênico podem ser observados no Quadro 7.

Quadro 7. Rendimento, produção de biogás e porcentagem de CO₂ e CH₄ em cada uma das etapas

Etapas	Cargas (gDQO/L.d)	Biogás produzido (L/dia)	Rendimento de biogás (L gás/g DQOd)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
Reator acidogênico					
1	24,97	15,43	0,48	100	0
2	27,75	11,95	-	100	0
3	52,66	24,05	1,17	100	0
4	54,22	38,62	7,94	n. a.	n. a.
Reator metanogênico					
1	6,56	79,53	2,76	47,22	52,77
2	9,45	60,04	0,93	51,03	48,96
3	16,42	28,41	0,44	90,81	9,18
4	17,80	14,43	0,34	n. a.	n. a.

n. a. – não analisado

DQOd – DQO destruída

Verifica-se no Quadro 7 que a separação das fases foi conseguida, uma vez que a produção de metano só ocorreu no reator metanogênico. Os resultados de composição do biogás produzido na etapa 4 foram perdidos devido a uma pane no equipamento no momento da análise.

Barana (1996), fazendo estudo de carga em reator metanogênico, utilizando como substrato manipueira acidificada, obteve com carga de 0,33g DQO/L.d rendimento de biogás de 1,09 L/g DQOd.dia. Com carga de 8,48 o rendimento de biogás aumentou para 1,84 L/g DQOd.dia. O mesmo não foi observado neste experimento, Quadro 7, onde o rendimento de biogás no reator metanogênico diminuiu de 2,76 para 0,34L/gDQOd.dia, quando a carga orgânica nesse reator aumentou de 6,56 para 17,80 g

DQO/L.d. Provavelmente o fator limitante do processo tenha sido o baixo pH do meio, pois não houve correção de pH para valores entre 6,5 e 7,0 no afluente do reator metanogênico. Sampaio (1996) obteve rendimento médio de biogás de 0,5 L/g DQOd.dia, com cargas orgânicas de manipueira que variaram de 3 a 6 g DQO/L.dia, em biodigestor de duas fases.

4.2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As cargas orgânicas de entrada e os valores de DQO dos afluentes e efluentes dos reatores acidogênico e metanogênico estão dispostas no Quadro 8 e Figura 5.

Quadro 8. Cargas orgânicas e DQO dos afluente e efluentes dos reatores acidogênico e metanogênico e respectivas taxas de redução

Etapas	Cargas (gDQO/L.d)	DQO (g O ₂ /L)				Redução de DQO (%)
		Afluente	CV (%)	Efluente	CV (%)	
Reator acidogênico						
1	24,97	24,97	7,88	19,69	1,47	21,15
2	27,75	27,75	5,06	28,36	0,91	-2,19
3	52,66	52,66	2,50	49,26	12,48	6,46
4	54,22	54,22	3,82	53,41	1,43	1,49
Reator metanogênico						
1	6,56	19,69	1,47	10,11	7,36	48,65
2	9,45	28,35	0,91	7,02	19,96	75,24
3	16,42	49,26	12,48	27,97	7,38	43,21
4	17,80	53,41	1,43	39,65	0,71	25,76

CV – Coeficiente de variação

Observa-se, no Quadro 8, que a redução da DQO variou conforme aumento da carga de entrada. Fernandes Jr. (1995) obteve em reator acidogênico com TRH de um dia e carga orgânica de 3,97gDQO/L.d redução de 24,18% na DQO de manipueira. Sampaio (1996), utilizando manipueira como substrato em reator acidogênico com TRH de um dia, obteve redução de DQO de 16,37%, 28,41% e 51,09%, quando carga orgânica de entrada era de 3g, 4,5g e 6gDQO/L.d, respectivamente. Weiland & Wulfert (1988) citados por Fernandes Jr. (1995), obtiveram em fase acidogênica, TRH de um dia, redução de DQO ao redor de 4%, utilizando como substrato vinhaça resultante da produção de álcool de batata.

Nota-se também que no reator metanogênico a redução de DQO foi de 48,65% com carga orgânica de 6,56g DQO/L.d, 75,24% com carga de 9,45g DQO/L.d e nas cargas seguintes, 16,42 e 17,80g DQO/L.d, a redução foi de 43,21 e 25,76%, respectivamente. Provavelmente, o ponto ótimo de redução de carga orgânica seja com cargas de entrada entre 6,56 e 16,42g DQO/L.d. Barana (1996) obteve redução máxima de DQO, em reator metanogênico, de 88,75% com carga de entrada de 2,25g DQO/L.d. Com cargas orgânicas maiores, 5,24 e 8,48 g DQO/L.d, Barana (1996) obteve redução de 85,76 e 54,96%, respectivamente. Sampaio (1996) obteve maior eficiência na remoção de DQO, em torno de 89%, com carga orgânica de 6 gDQO/L.dia. A referida autora não testou cargas maiores.

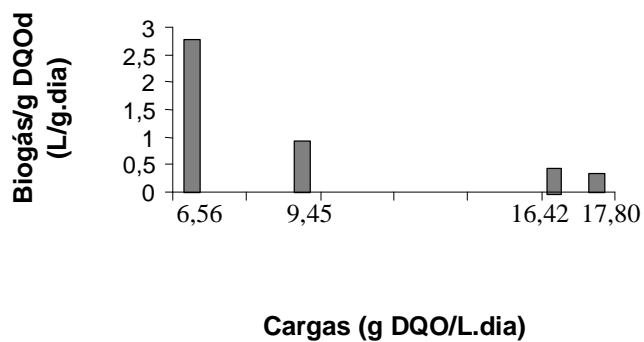


Figura 5. Rendimento de biogás no reator metanogênico

Verifica-se na Figura 5 que o rendimento de biogás no reator metanogênico diminui com o aumento da carga orgânica, fato que pode ser explicado pela queda de pH no interior desse reator, já que não houve correção de pH no afluente do mesmo.

4.2.3 Teor de sólidos totais e voláteis

Os teores de sólidos totais e voláteis encontrados no afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico estão presentes no Quadro 9.

Quadro 9. Sólidos totais e voláteis presentes no afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico

Etapas	Cargas (gDQO/L.dia)	Sólidos (%)				Redução (%)	
		Totais		Voláteis		Totais	Voláteis
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente		
Reator acidogênico							
1	24,97	2,692	1,843	2,200	1,134	31,53	48,45
2	27,75	2,230	1,987	1,782	1,409	10,89	20,93
3	52,66	4,593	3,026	3,795	2,443	34,11	35,62
4	54,22	5,212	3,666	4,448	2,916	29,66	34,44
Reator metanogênico							
1	6,56	1,843	1,750	1,134	0,863	5,04	23,89
2	9,45	1,987	1,145	1,409	0,394	42,37	72,03
3	16,42	3,026	1,733	2,443	1,037	42,72	57,55
4	17,80	3,666	3,205	2,916	2,403	12,57	17,59

Observa-se, no Quadro 9, que, no reator metanogênico, a partir da carga de 9,45 gDQO/L.dia a porcentagem de sólidos voláteis destruídos diminui de 72,06% para 17,59% com carga de 17,80 gDQO/L.dia.

4.2.4 Alcalinidade e acidez volátil

Segundo Hirata (1999), alcalinidade de um sistema é a capacidade que ele tem de neutralizar ácidos. Alcalinidade elevada não é sinônimo de pH elevado, mas significa que o sistema tem elevada concentração de radicais alcalinos e, em função disso, tem

elevado poder tamponante. Pode-se dizer que a basicidade é um fator de intensidade (afeta o pH) e alcalinidade é um fator de capacidade. Da mesma maneira, acidez elevada não significa pH baixo, mas elevada resistência em se elevar o pH quando uma base é introduzida.

As médias diárias dos resultados de alcalinidade, acidez e pH no efluente dos reatores acidogênico e metanogênico estão no Quadro 10 e Figura 6.

Quadro 10. Resultados de alcalinidade, acidez volátil e pH no efluente dos reatores acidogênico e metanogênico

Etapas	Cargas (gDQO/L.d)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Acidez Volátil (mg CH ₃ COOH/L)	pH
Reator acidogênico				
1	24,97	1750	5052	4,59
2	27,75	1041	5916	4,30
3	52,66	1722	6315	4,12
4	54,22	1164	10967	4,22
Reator metanogênico				
1	6,56	7500	7440	7,36
2	9,45	6944	2450	8,01
3	16,42	7052	10763	6,48
4	17,80	1375	11230	4,21

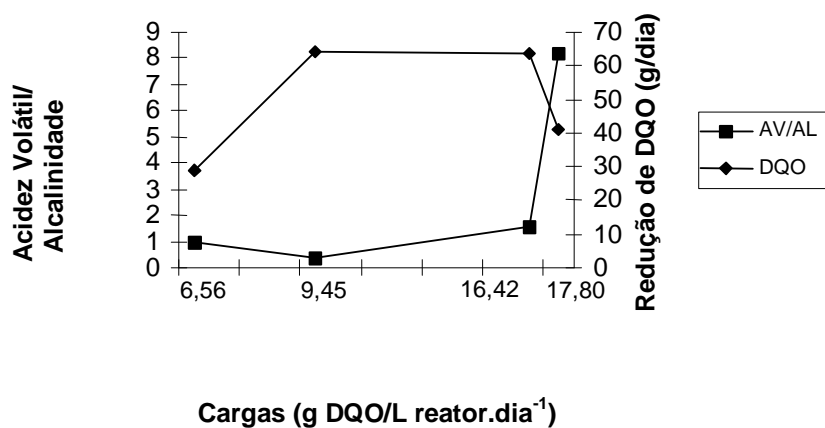


Figura 6. Relação acidez volátil/alcalinidade e redução de DQO no reator metanogênico, em função das cargas de entrada.

Verifica-se na Figura 6 que as maiores reduções de DQO ocorreram com valores de relação AV/AL próximos a 1 e quando essa relação subiu para valores próximos a 8, a quantidade de DQO destruída apresentou tendência à queda, indicando que as metanobactérias começavam a ser inibidas.

4.3 Resultados de produção e rendimento de biogás, DQO, teor de sólidos totais e voláteis, alcalinidade, acidez volátil e cianeto nas etapas onde houve correção de pH no afluente do reator metanogênico (etapas 5 a 10)

4.3.1 Produção e rendimento de biogás

A produção e rendimento de biogás durante as etapas onde houve correção de pH no afluente do reator metanogênico podem ser observados no Quadro 11.

Quadro 11. Rendimento, produção de biogás e porcentagem de CO₂ e CH₄ em cada uma das etapas

Etapas	Cargas (gDQO/L.d)	Biogás produzido (L/dia)	Rendimento de biogás (L gás/g DQOd)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
Reator acidogênico					
5	18,42	21,47	0,56	n. a.	n. a.
6	20,60	10,53	0,83	100	n. d.
7	25,00	26,91	-	100	n. d.
8	49,56	64,84	0,90	100	n. d.
9	53,95	26,85	4,38	100	n. d.
10	53,46	34,67	5,52	100	n. d.
Reator metanogênico					
5	4,04	84,51	4,22	n. a.	n. a.
6	6,16	27,19	0,57	64,96	35,04
7	8,46	32,91	0,66	32,27	67,72
8	12,54	122,82	2,05	35,00	65,00
9	17,59	126,93	1,00	34,64	65,35
10	17,05	130,77	1,72	47,88	52,11

n. a. – não analisado

n. d. – não detectado

Verifica-se no Quadro 11 que na fase acidogênica houve predominância de CO₂ e não ocorreu formação de metano.

Zoetemeyer et al. (1982), utilizando solução de glicose 1% como substrato da fase acidogênica, a qual foi mantida em pH 5,7 através de adição de NaOH, obtiveram produção crescente de biogás com o aumento da vazão de 85mL/h para 238mL/h, num reator de 850mL de volume total. Porém, a porcentagem de CO₂ decresceu de 63,6% a 39% com esse aumento

Fernandes Jr. (1995) trabalhando com digestão ácida de manipueira, TRH de um dia e carga orgânica de 3,97 g DQO/L.d, obteve produção diária de aproximadamente 0,2 L de gás, composto de 30% de CO₂, e, em média, 0,8% de metano.

A maior diferença entre o trabalho presente e o de Fernandes Jr. (1995), foi a carga orgânica utilizada, no mínimo, 4 vezes maior que a empregada pelo autor citado, contribuindo para o aumento do volume de biogás gerado. A metodologia empregada para se determinar a quantidade de CO₂ pode ter contribuído para a diferença entre os teores de CO₂ no biogás. Fernandes Jr. (1995), determinou o volume de CO₂ pelo método de Bacilla (1960), o qual consiste em medir a diferença de volume de biogás numa bureta preenchida com solução acidulada, antes e após reação com solução de KOH 30%. Já o método empregado neste experimento foi o de cromatografia gasosa, utilizando-se hidrogênio como gás de arraste. Assim, se houvesse hidrogênio na composição do biogás formado, não teria sido identificado e a porcentagem de CO₂ determinada seria superestimada.

Sampaio (1996) empregando reator anaeróbio de duas fases e manipueira como substrato, obteve, em média, 64% de metano e 28% de CO₂ no biogás do reator metanogênico, com TRH de quatro dias e DQO de entrada de 3 g O₂/L em média. Esses

valores são próximos aos obtidos no presente experimento com carga de entrada de 25,00, 49,56 e 53,95 gDQO/L.d, presentes no Quadro 8, onde o teor de metano no biogás do reator metanogênico variou de 65 a 67,73% e o de CO₂ de 32,27 a 35,00%. Apesar de a constituição do biogás ter sido próxima, as cargas orgânicas utilizadas foram diferentes. Sampaio (1996) utilizou carga 8 vezes menores, pelo menos.

A produção diária de biogás no reator metanogênico aumenta com o aumento da carga orgânica de entrada, quando há correção de pH para valores entre 6,5 e 7,0 no afluente desse reator (Quadro 11). O mesmo comportamento foi relatado por Barana (1996) que observou aumento de 2,16 a 77,4 L/dia com carga orgânica de entrada de 0,33 a 8,48 gDQO/L.d.

4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Os resultados de DQO do afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico estão no Quadro 12.

Quadro 12. Cargas orgânicas e DQO dos afluentes e efluentes dos reatores acidogênico e metanogênico e respectivas taxas de redução

Etapas	Cargas (gDQO/L.d)	DQO (g O ₂ /L)				Redução de DQO (%)
		Afluente	CV (%)	Efluente	CV (%)	
Reator acidogênico						
5	18,42	18,42	7,09	12,13	12,41	34,14
6	20,60	20,60	10,98	18,49	4,53	10,24
7	25,00	25,00	7,22	25,39	0,60	-
8	49,56	49,56	4,94	37,64	4,12	24,25
9	53,95	53,95	3,91	52,78	0,89	2,16
10	53,46	53,46	0,11	51,14	2,74	4,33
Reator metanogênico						
5	4,04	12,13	12,41	5,46	6,97	54,98
6	6,16	18,49	4,53	2,66	12,05	85,61
7	8,46	25,39	0,60	8,92	0,60	64,86
8	12,54	37,64	4,12	17,74	6,15	52,86
9	17,59	52,78	0,89	10,63	7,72	79,85
10	17,05	51,14	2,74	25,91	3,96	49,33

Verifica-se no Quadro 12 que a redução de carga orgânica no reator acidogênico foi pequena, menor que 35%. Em um tratamento anaeróbio, não se espera grande remoção de DQO no reator acidogênico, pois nesta fase, a matéria orgânica complexa do afluente é transformada em ácidos orgânicos voláteis, que ainda possuem elevada carga orgânica. A pouca redução de carga orgânica que ocorre num reator acidogênico é devido à produção e retirada dos gases CO₂ e H₂ do sistema.

Sampaio (1996), operando reator acidogênico com TRH de 1 dia alimentado com manipueira, obteve redução de DQO de 16,37% a 51,09%. Essa redução variou de maneira diretamente proporcional ao aumento de carga orgânica de entrada no reator, até o limite de 6 g DQO/L.dia. Verifica-se no Quadro 12 que, apesar de nas cargas 18,42 e 49,56 gDQO/L.d, etapa 5 e 8 respectivamente, os valores de redução de DQO estarem dentro da faixa apresentada por Sampaio (1996), eles não apresentaram o mesmo comportamento com relação à carga orgânica de entrada, ou seja, não aumentaram conforme aumento de carga.

Barana (1996), fazendo estudo de carga de manipueira em fase metanogênica de reator anaeróbico com TRH de 3 dias, notou que a eficiência na remoção da matéria orgânica aumentou de maneira concomitante à carga de entrada até o limite de 3,75gDQO/L.d, onde a eficiência foi de 92,3%. Com cargas maiores a eficiência na remoção da matéria orgânica começou a diminuir. O afluente desse reator estava estabilizado em pH 6,95 e tinha a concentração de micro e macro nutrientes corrigida para que ficasse próxima à da manipueira sem diluição.

Sampaio (1996), estudando tratamento anaeróbico de manipueira em reator de duas fases, utilizou na metanogênica um reator do tipo híbrido, 50% do volume do reator estava preenchido com anéis de bambu seco, com TRH de 4 dias, e obteve redução de DQO da ordem de 89% com carga orgânica de entrada de 3,05 gDQO/L.d.

Através dos dados apresentados no Quadro 12, a redução mais próxima às encontradas em literatura foi obtida com carga orgânica de entrada de 6,16 g DQO/L.d, na etapa 6, onde a redução foi próxima a 87%.

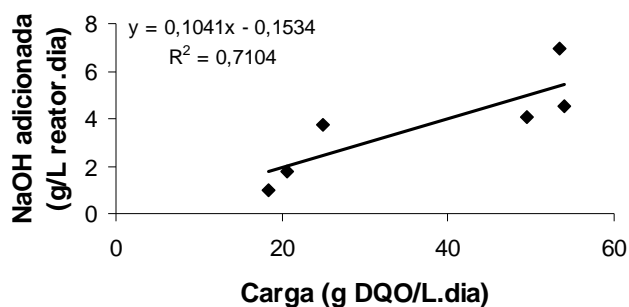


Figura 7. Curva de adição de NaOH para ajuste de pH do afluente do reator acidogênico.

Observa-se na Figura 7 que quantidade de NaOH adicionada no reator acidogênico é diretamente proporcional à carga orgânica de entrada. Quanto maior a DQO no afluente do reator, maior a produção de ácidos voláteis, e, portanto, maior a quantidade de NaOH necessária para tamponar o meio e manter o pH dentro da faixa desejada, entre 5,5 e 6,0. A maior quantidade de NaOH adicionada foi de 1,702 g NaOH/g SV adicionados, com carga orgânica de entrada de 53,95 g DQO/L.d. Fernandes Jr. (1995) observou que o teor de NaOH adicionado foi inversamente proporcional ao TRH empregado, sendo que o valor máximo utilizado, 0,273g NaOH/g SV adicionados, ocorreu com TRH de um dia.

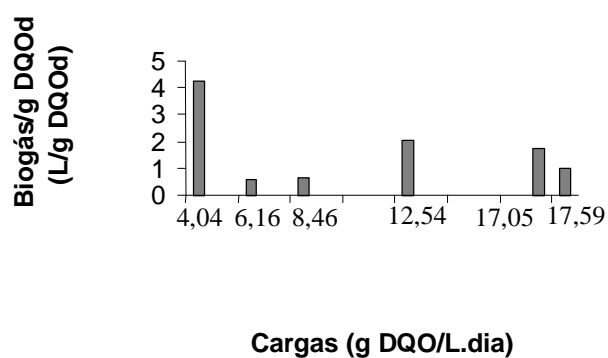


Figura 8. Rendimento de biogás no reator metanogênico

Verifica-se na Figura 8 que o rendimento de biogás no reator metanogênico varia muito com a mudança de carga orgânica, porém, os valores obtidos nesta etapa foram superiores aos obtidos nas etapas onde não houve correção de pH no afluente do reator para valores entre 6,5 e 7,0.

4.3.3 Teor de sólidos totais e voláteis

Pode-se acompanhar os sólidos totais e voláteis medidos nos reatores acidogênico e metanogênico no Quadro 13 e Figura 9.

Quadro 13. Sólidos totais e voláteis presentes no afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico

Etapas	Cargas (gDQO/L.dia)	Sólidos (%)				Redução (%)	
		Totais		Voláteis		Totais	Voláteis
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente		
Reator acidogênico							
5	18,42	1,165	0,515	1,022	0,333	55,79	67,41
6	20,60	2,537	2,375	2,537	1,758	6,38	30,70
7	25,00	2,916	2,839	2,665	2,209	2,64	17,11
8	49,56	4,350	3,580	3,703	2,700	17,70	27,08
9	53,95	3,125	2,835	2,664	1,941	9,28	27,13
10	53,46	5,341	4,833	4,637	3,807	9,51	17,89
Reator metanogênico							
5	4,04	0,515	0,356	0,333	0,124	30,87	62,76
6	6,16	2,375	0,802	1,758	0,307	66,23	82,53
7	8,46	2,839	2,058	2,209	1,099	27,50	50,24
8	12,54	3,580	2,460	2,700	1,210	31,28	55,18
9	17,59	2,835	2,044	1,941	0,825	27,90	57,49
10	17,05	4,833	3,501	3,807	1,792	27,56	52,92

Verifica-se no Quadro 13 que a redução de sólidos totais e voláteis não é proporcional à carga orgânica de entrada, mas a maior redução ocorreu com a menor carga, 18,42 gDQO/L.d, na etapa 5. Fernandes Jr. (1995) observou em reator acidogênico para tratamento de manupueira, que a redução de SV era indiretamente proporcional ao TRH empregado, sendo o TRH de um dia o que apresentou a menor redução, 10,30%, indicando, segundo Fernandes Jr. (1995), a aproximação do TRH crítico calculado de 0,833 dia.

As diferenças entre os teores de redução de sólidos totais e voláteis tanto no reator acidogênico quanto no metanogênico, podem ser explicadas pela retenção de sólidos particulados, presentes no afluente, pelo reator e pela presença de células nos efluentes dos mesmos.

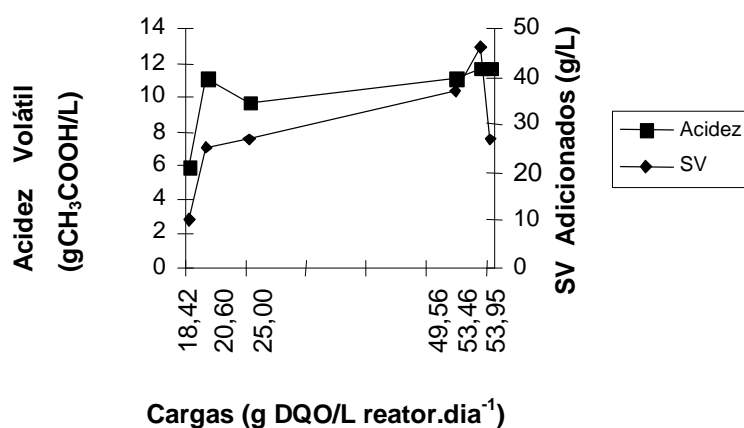


Figura 9. Acidez volátil presente no efluente do reator acidogênico e sólidos voláteis adicionados.

Verifica-se na Figura 9 que a acidez volátil do reator acidogênico é diretamente proporcional ao teor de sólidos voláteis de entrada, confirmando os dados apresentados na Figura 8.

4.3.4 Alcalinidade e acidez volátil

As médias diárias dos resultados de alcalinidade, acidez volátil e pH do efluente do reator acidogênico e metanogênico podem ser vistos no Quadro 14 e Figura 10.

Quadro 14. Resultados de alcalinidade, acidez volátil e pH no efluente dos reatores acidogênico e metanogênico

Etapas	Cargas (g DQO/L.d)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Acidez volátil (mg CH ₃ COOH/L)	pH
Reator acidogênico				
5	18,42	777,5	5880	4,57
6	20,60	1000	11100	4,24
7	25,00	1222	9666	4,25
8	49,56	3750	11200	4,69
9	53,95	1684	11739	4,30
10	53,46	3400	11700	4,52
Reator metanogênico				
5	4,04	2035	2070	8,15
6	6,16	5750	4800	8,21
7	8,46	9500	6900	7,63
8	12,54	12150	12960	8,17
9	17,59	12333	16125	8,03
10	17,05	15833	14150	7,56

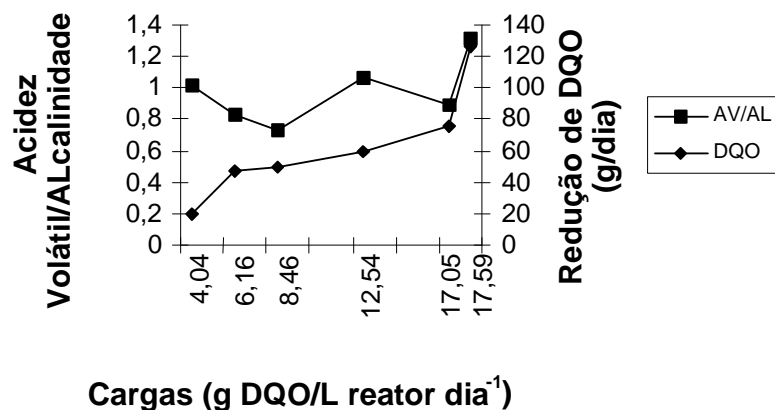


Figura 10. Relação acidez volátil/alcalinidade e redução de DQO no reator metanogênico.

Uma relação importante no monitoramento de tratamentos anaeróbios de resíduos é a de acidez volátil/alcalinidade, pois permite prever e evitar a queda de pH do sistema. Segundo Hirata (1999), essa relação deve estar entre 0,06 e 0,2. Silva (1977), sugere a faixa entre 0,1 e 0,3, como valores ótimos para essa relação. Nota-se na Figura 9 que os valores da relação AV/AL estiveram sempre acima do proposto por ambos os autores.

Romli et al. (1994), estudando o efeito do pH na performance de um sistema de tratamento anaeróbio de duas fases para tratamento de vinhaça, sem correção de pH entre as duas fases, concluíram que, com a redução do pH de 6,0 para 5,3 no biodigestor acidogênico, ocorre também redução de pH no efluente do metanogênico. Apesar de não ter havido significativa deterioração na qualidade do efluente final, houve diminuição de quase 10% no volume de metano produzido.

Ince (1998), trabalhando com reator anaeróbio de duas fases para tratamento de resíduo de laticínio, concluiu que, com carga orgânica de entrada acima de 11

kg DQO/m³.d, a quantidade de álcali necessária para manter o pH dos reatores acidogênico e metanogênico dentro dos níveis desejados aumentava de maneira concomitante ao aumento da carga orgânica. Com cargas orgânicas abaixo desse valor, não foi necessária a correção do pH.

4.3.5 Teor de cianeto total

No Quadro 15 estão os resultados de teor de cianeto de amostras do afluente e efluente do reator acidogênico e do efluente do reator metanogênico. O restante das amostras não foi analisado.

Quadro 15. Cianeto total de amostras coletadas nos três pontos em 5 cargas do experimento

Etapas	Teor de cianeto total (mg/L)			Redução do teor de cianeto total (%)		
	Pontos de coleta			Reator		Processo total
	1	2	3	Acidogênico	Metanogênico	
5	20,36	17,21	1,38	15,47	91,98	93,22
6	44,84	30,37	3,41	32,27	88,77	92,39
7	70,69	50,55	11,49	28,49	77,27	83,74
8	55,91	44,13	13,49	21,06	46,77	75,87
9	66,02	50,33	21,45	23,76	57,38	67,50

Como pode ser observado no Quadro 15, com o aumento da carga, aumentou o teor de cianeto total no afluente e aumenta-se o teor de cianeto no efluente. A redução é menor quanto maior o teor de entrada. Nota-se, também, que as maiores taxas de

redução dos teores de cianeto ocorrem no reator metanogênico, onde o pH permaneceu entre 6,0 e 7,0, que é a faixa de atuação das enzimas que agem sobre a linamarina.

Segundo Resolução n.º 20, de 18 de junho de 1986, do Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, os efluentes de qualquer fonte deverão possuir teor limite de cianeto de 0,2mg/L. A Resolução não esclarece a natureza do composto (orgânico ou inorgânico), nem qual o tipo de resíduo que fixa esse limite máximo de cianeto, se para indústrias de galvanoplastia, por exemplo, se para indústrias alimentícias, ou para todas, e nem se este teor é de cianeto livre ou total. Portanto, se for considerado 0,2 mg/L o teor total de cianeto permitido num resíduo, este efluente ainda precisaria ser submetido a algum tipo de pós-tratamento para que pudesse ser despejado em rios.

Cuzin et al. (1992) avaliaram a fermentação metanogênica de casca de mandioca em biodigestor do tipo *plug-flow* e concluíram que culturas isoladas de metanogênicas são altamente sensíveis a cianeto, menos que 1mg/L, mas toleram mais de 5mg/L quando presentes num biodigestor, junto com outros grupos de microrganismos.

Siller & Winter (1998b), trabalharam com resíduo que imitava efluente de fábrica de farinha de mandioca, pedaços de mandioca triturados e diluídos na proporção de 30:1 (v/p) com meio mineral contendo NaHPO₄, KH₂PO₄, MgCl₂.H₂O, CaCl₂.H₂O, FeSO₄.H₂O, solução mineral SL 10, preparada segundo Widdel et al. (1983) citados por Siller & Winter (1998b), 10mL de solução de vitamina descrita por Wolin et al. (1963) citado por Siller & Winter (1998b) e adição de cianeto (CN) em diferentes concentrações. Num reator metanogênico de leito fixo, conseguiram remoção de 70 a 80% no teor de cianeto quando sua concentração no afluente era de 10 a 15 (mg/L). Quando aumentaram o teor de cianeto no afluente de 25 para 75 mg/L.dia⁻¹, a concentração de cianeto no efluente aumentou de 0,4 para

6,5 mg/L. Apesar do aumento de cianeto no efluente ter sido de mais de 15 vezes, ele ainda representava uma redução de mais de 90% em comparação com o teor de cianeto no afluente. Verifica-se no, Quadro 16, que a redução máxima obtida neste experimento foi de 93,22%, quando a concentração inicial de cianeto total no afluente era de 20,36 mg/L.

Bernal et al. (1996) estudaram o efeito do cianeto de potássio (KCN) sobre os microrganismos que intervêm na fermentação anaeróbia de efluentes de indústrias de fécula de mandioca. Concluíram que não estando adaptada, a biomassa presente no biodigestor será muito sensível a pequenos teores de cianeto. Porém, se a concentração inicial de cianeto adicionada não for alta é capaz de se recuperar rapidamente. Por outro lado, existe a possibilidade de se adaptar a biomassa gradualmente a altas concentrações de cianeto. No experimento por eles realizado, 125 mg/L de cianeto não causaram inibição aos microrganismos presentes no reator. Bernal et al. (1996) também constataram que, com o aumento do teor de cianeto no afluente, aumentava-se o teor de cianeto no efluente. Eles obtiveram 92,8% de remoção de cianeto quando a concentração na entrada do reator era de 63ppm, e 93,3% de remoção com 125ppm presente no substrato.

Siller & Winter (1998a), trabalhando com tratamento anaeróbio de efluente do processamento de mandioca, notaram que com valores de pH abaixo de 5,5 não houve degradação de cianeto, sendo que valores de pH entre 6,0 e 7,5 eram mais adequados. Comparando-se esses dados com os apresentados no Quadro 16, nota-se que mesmo com pH abaixo de 5,5, ponto de coleta 2, houve redução nos teores de cianeto, de 15 a 32%, porém, numa proporção menor que a redução ocorrida no reator metanogênico, ponto de coleta 3, que variou de 46 a 91%. A enzima Linamarase, responsável pela hidrólise da Linamarina a

cianeto, tem ação ótima em pH próximo a 6,0, daí o fato de a maior parte de cianeto removida ter acontecido no reator metanogênico.

4.4 Teores de minerais

Segundo Foresti et al. (1999), os microrganismos anaeróbios requerem nutrientes, principalmente nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre, pois deles depende sua eficiência. Portanto, é normal a diminuição do fósforo e enxofre entre o afluente do reator acidogênico e efluente do metanogênico. Dentre os micronutrientes, os mais importantes são ferro, cobalto, níquel e zinco.

Os teores de sais minerais analisados podem ser acompanhado pelo Quadro 16.

Nota-se que o teor de sódio presente nos efluentes (ponto 3) de todas as etapas do experimento é maior que o presente no afluente. Essa diferença é devida à adição de NaOH para correção do pH para valores entre 5,5 e 6,0 no reator acidogênico e para valores entre 6,5 e 7,0 no reator metanogênico nas etapas 5 a 10.

Quadro 16. Teores de macro e micronutrientes (mg/L) em amostras do afluente (ponto 1) e efluente (ponto 3) do processo

Etapas	Ponto	N	C	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Mn	Cu	Fe	Na
1	1	665	3 188	53	2 078	265	81	22	2,0	1,5	0,3	2	180
	3	630	956	16	2 850	337	313	10	2,0	0,6	0,2	2	1 710
2	1	690	7 884	114	966	665	236	28	6,2	1,4	0,7	3	850
	3	550	1 565	70	1 169	630	224	10	5,4	0,7	0,5	1	1 250
3	1	1 280	9 333	212	2 770	910	410	64	15	4,0	1,3	10	18
	3	1 180	9 449	270	2 700	867	428	54	6	0,9	0,2	6	550
4	1	1 540	23 188	352	3 426	424	235	103	7,9	2,4	1,1	6	20
	3	1 480	5 797	352	3 578	476	227	83	6,8	2,0	0,2	13	58
6	1	320	2 724	37	298	530	165	n. d.	40	n. d.	4,5	12	250
	3	350	1 739	5	797	600	390	n. d.	65	n. d.	n. d.	9	270
7	1	650	2 782	37	670	480	150	n. d.	55	n. d.	4,5	7	250
	3	390	231	8	800	420	105	n. d.	24	n. d.	4,0	8	995
8	1	805	5 634	1 056	1 195	920	280	6	12	n. d.	2,0	24	40
	3	900	2 840	0	1 560	720	320	2	10	n. d.	4,0	32	3 480
9	1	1 625	22 608	165	884	551	340	82	14	2,5	1,1	5	12
	3	984	1 855	0	2 080	573	317	25	8	0,3	0,2	1	3 200
10	1	1 470	21 739	406	2 280	700	390	105	20	3,0	1,0	5	20
	3	1 123	6 202	223	2 360	672	412	75	18,5	1,8	0,4	2	6 086

Verifica-se no, Quadro 16, que a redução de macro e micro nutrientes da manipueira durante o processo de digestão anaeróbia é pequena, por isso, a manipueira, após ser biodigerida, ainda pode ser utilizada na fertirrigação.

Rajesh et al. (2000) utilizaram água, manipueira fresca e manipueira biodigerida anaerobicamente, na irrigação de diferentes culturas para análise de germinação das mesmas. Notaram que as culturas de arroz, ervilha, gergelim e mostarda irrigadas com água tiveram germinação de 95, 96, 79 e 86%, respectivamente. Nas culturas mencionadas

acima, irrigadas com manipueira biodigerida os percentuais de germinação foram de 90, 92, 72 e 78, respectivamente. Essas culturas irrigadas com manipueira fresca tiveram germinação de 65, 62, 52 e 42%, respectivamente. Diante dos resultados apresentados Rajesh et al. (2000) concluíram que a manipueira fresca não deve ser empregada na irrigação destas culturas.

5 CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados obtidos chegou-se às seguintes conclusões:

- com correção do pH do afluente do reator metanogênico, obteve-se redução de DQO de até 85,61%, quando carga de entrada no reator metanogênico era de 6,16 g DQO/L.d. O maior rendimento de biogás foi de 2,05L/g DQOd contendo 65% de metano com carga orgânica de entrada de 12,54 g DQO/L.d.
- sem a correção de pH no afluente do reator metanogênico, obteve-se redução de DQO de até 75,24%, quando carga de entrada no reator metanogênico foi de 9,45gDQO/L.d. O maior rendimento de biogás foi de 2,76L/g DQOd com 52,77% de metano com carga orgânica de entrada de 6,56 g DQO/L.d.
- o volume de biogás produzido foi maior com cargas orgânicas de entrada maiores quando houve correção de pH do afluente do reator metanogênico.
- com cargas de entrada, no reator acidogênico, até 20g DQO/L.d, o teor de DQO reduzido é praticamente o mesmo com e sem correção de pH no afluente do reator metanogênico.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Pelos resultados aqui apresentados, nota-se que ainda há necessidade de mais estudos para se dimensionar um digestor anaeróbio eficiente para efluentes de farinheiras. Assim, algumas sugestões são feitas para continuação deste trabalho:

- estudar o rendimento do reator metanogênico quando neste for injetado o biogás produzido no reator acidogênico, já que o metano também é formado a partir de CO_2 e H_2 ;
- analisar o processo de biodigestão anaeróbia em duas fases da manipueira, sem que seja feita correção de pH no afluente do reator metanogênico, porém estabilizando-se o pH do reator acidogênico em 6,5;
- analisar a cinética de consumo dos ácidos orgânicos no reator metanogênico;
- dimensionar um sistema de pós-tratamento para este resíduo, visando a obtenção de um efluente que possa ser descartado em corpos d'água;
- utilizar, na fase acidogênica, um reator do tipo filtro anaeróbio e fluxo ascendente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, G. K., KASAPGIL, B., INCE, O. Microbiological study of two-stage anaerobic digestion during start-up. *Wat. Res.* v. 28, n.11, p. 2383-2392, 1994.

ANDRADE NETO, C. O. , CAMPOS, J. R. Introdução. In: CAMPOS, J. R. *Tratamento de esgotos por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: Ed. PROSAB, 1999, p.1-28.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18°. ed. Washington, 1992.

BARANA, A.C. *Estudo de carga de manipueira em fase metanogênica em reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo*. Botucatu, 1996. 80p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

BARANA, A. C., CEREDA, M. P. Perfil de ácidos orgânicos no efluente da fase acidogênica de um biodigestor anaeróbico com separação de fases para tratamento de manipueira. In: SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 9, 2000, Porto Seguro – BA. *Resumos...* Rio de Janeiro: ABES, 2000. p.251.

BARBOSA, R. A. Novas tecnologias em biodigestores. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÃO, 5, 1982, Viçosa.

BEEFTINK, H. H., VAN DEN HEUVEL, J. C. Novel anaerobic gas-lift reactor (AGLR) with retention of biomass: start-up and establishment of hold up. *Biotechnol. and Bioeng.*, v. 30, p.233 -238, 1987.

BERNAL, E., GIJZEN, H., FERRER, H. Efecto del cianuro sobre los organismos que intervienen en la fermentación anaerobia del almidón de yuca. In: SEMINARIO-TALLER LATINOAMERICANO SOBRE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, 4, 1996, Bucaramanga. *Tratamiento anaerobio. IV Seminario-taller latinoamericano sobre tratamiento de aguas residuales*. Bucaramanga: Red Colombiana de Biotecnología Ambiental. Universidade Estadual de Santander, 1996. p.79-94.

BORJA R., BANKS, C. J. Kinetic study of anaerobic digestion of fruit processing wastewater in immobilized-cell bioreactors. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, v.20, p.79-92, 1994.

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. *Chem. Biotechnol.*, v.64, p.361-366, 1995.

BORJA R., BANKS, C. J., WANG, Z. Effect of loading rate on anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in a fluidised-bed reactor. *Biores. Technol.*, v.52, p.157-162, 1995.

BORJA, R., BANKS, C. J. Evaluation of instability and performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating high-strength ice-cream wastewater. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, v. 23, p.55-61, 1996.

BRYANT, M. P. Microbial methane production - theoretical aspects. *J. Anim. Sci.*, v.48, p.193-201, 1979.

CAMARGO, O. A., MONIZ, A. C., JORGE, J. A., VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Boletim Técnico Nº 106. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Coordenadoria da Pesquisa Agropecuária. Instituto Agronômico de Campinas: Campinas, 1986.

- CEREDA, M.P., M.P., FLORS, A., VALLÉS, S., ALBEROLA, J. Tratamento anaerobio en dos fases de suspensiones amiláceas. I. Fase acidogênica. *Rev. Agroquim. Technol. Aliment.*, v.26, p.101-108, 1986.
- CEREDA, M.P. et al. Tratamento anaeróbico en duas fases, de suspensões amiláceas. II. Fase metanogênica. Influência da adição de CN. *Rev. Microbiol.*, v.21, p.73-8, 1990.
- CEREDA, M. P. Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil. São Paulo: Paulicéia, 1994. 174p.
- CEREDA, M. P. Relatório final do projeto STD3. Valorização dos produtos, sub-produtos e resíduos da industrialização da mandioca na América Latina. Caracterização, usos e tratamentos de resíduos da industrialização da mandioca. Botucatu: CERAT/UNESP, janeiro, 1996.
- CHANAKYA, H. N., BORGAONKAR, S., RAJAN, M. G. C., WAHI, M. Two-phase anaerobic digestion of water hyacinth or urban garbage. *Bioresour. Technol.*, v.42, p. 123-131, 1992.
- CHERNICHARO, C. A. L., VAN HANDEL, A., CAVALCANTI, P. F. F. Controle operacional de reatores anaeróbios. In: Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbico e disposição controlada no solo. Ed. PROSAB, Rio de Janeiro, Campos, J. R., 435p., 1999.

CHUA, H., HU, W. F., YU, P. H. F., CHEUNG, M. W. L. Responses of an anaerobic fixed-film reactor to hydraulic shock loadings. *Bioresour. Technol.*, p.79-83, 1997.

CLARENS, M., MOLETTA, R. Kinetic studies of acetate fermentation by Methanosarcina sp MSTA-1. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, v.33, p.239-44, 1990.

COCK, J. H. Cassava: new potential for a neglected crop. New York: Boulder/IADS, 1987. 191p.

COHEN, A., ZOETEMEYER, R. J., VAN DEURSEN, A., VAN ANDEL, J. G. Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. *Wat. Res.*, v. 13, p.571-580, 1979.

CRAVEIRO, A. M. Considerações sobre projetos de plantas de biodigestão. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO SOBRE PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS, 1, 1982, São Paulo. *Resumos...*São Paulo: Sociedade Brasileira de Microbiologia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1982, 39p.

CUZIN, N., FARINET J. L., SEGRETAIN, C., LABAT, M. Methanogenic fermentation of cassava peel using a pilot plug flow digester. *Biores. Technol.* , v.41, p. 259-264, 1992.

DEL BIANCHI, V. *Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do estado de São Paulo*. Botucatu, 1998.

118p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

DUPUY, N., WOJCIECHOWSKI, C., TA, C. D., HUVENNE, J. P., LEGRANG, P. Mid-infrared spectroscopy and chemometrics on corn starch classification. *Journal of Molecular Structure*, v. 410-411, p. 551-554, 1997.

EASTMAN, J. A., FERGUSON, J. F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *JWPCF*, v.53, p. 352-366, 1981.

ESSERS, S. A. J. A.; BOSVELD, M.; GRIFT, R. M.; VORAGEN, A. G. J. Studies on the quantification of specific cyanogens in cassava products and an introduction of a new chromogen. *Journal of Food and Agriculture*, v. 63, p. 287-296.

FERNANDES JUNIOR., A. *Ocorrência de instabilidade forma de seu controle na digestão anaeróbia de manipueira, em reator de bancada de mistura completa*. Botucatu, 1989, 118p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

FERNANDES JÚNIOR, A. *Digestão anaeróbia de manipueira com separação de fases: cinética da fase acidogênica*. Botucatu, 1995. 139p. Tese (Doutorado em

Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

FORESTI, E., FLORENCIO, L., VAN HAANDEL, A., ZAIAT, M., CAVALCANTI, P. F. F.

Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Ed. PROSAB, Rio de Janeiro, Campos, J. R., 435p., 1999.

GHOSH, S., CONRAD, J. R., KLASS, D. L. Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge, *J. WPCF*, v.47 (1), p.30-45, 1975.

GHOSH, S., KLASS, D. L. Two phase anaerobic digestion. *Process. Biochem.*, v. 13, p. 15-25, 1978.

GHOSH, S. Kinetics of acid-phase fermentation in anaerobic digestion. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 11, p. 301-313, 1981.

GHOSH, S., OMBREGT, J. P., PIPYN, P. Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. *Wat. Res.*, v.19, p.1083-1088, 1985.

GHOSH, S., POHLAND, F. G. Development anaerobic stabilization of organic wastes - the two phase conception. *Environ. Lett.*, v.1, n.4, p.255, 1971.

HIRATA, Y. S. Coleta, preservação e caracterização de efluentes. Apostila do IV Curso de Tratamento Biológico de resíduos. Florianópolis: UFSC/Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos, 1999.

HOBSON, P. N., WHEATLEY, A. D. Anaerobic digestion: Modern theory and practice. Londres: Elsevier Applied Science, 1993. 269p.

INCE, O. Performance of a two-stage anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Wat. Res.*, V.32, N.9, p.2707-2713, 1998.

LABIB, F., FERGUSON, J. F., BENJAMIN, M. M., MERIGH, M., RICKER, N. L. Anaerobic butyrate degradation in fluidized-bed reactor. Effects of increased concentration of H₂ and acetate. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.369-76, 1992.

LACERDA, T. H. M. *Estudo cinético da fase metanogênica de substrato de manipueira*. Botucatu, 1991. 114p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

LANARV – Laboratório Nacional de Referência Vegetal. Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes. Métodos oficiais. 1983. 104p.

LEMA, J. M., PARIS, J. M., CASAS, C. Depuración de águas residuales con un alto contenido en acetato por digestion anaerobia: Estudio cinético. In: CONGRESO SOBRE

CONTROLE DE BAJO COSTO PARA LA DEPURACIÓN DE ÁGUAS

RESIDUALES, 1, 1981, Madri, p.1-9.

MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M., PARKER, J. *Brock: Biology of Microorganisms.*

8.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997. 986p.

MAIA, C. A. M. Simulação do processo de digestão anaeróbia. *Inf. INT.* Rio de Janeiro, v.

14. p.31-8, 1981.

MARCHAIN, U., KRAUSE, C. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic

digestion. *Biores. Technol.*, v.43, p. 195-203, 1993.

MASSEY, M. L., POHLAND, F. G. Phase separation of anaerobic stabilization by kinetic

controls. *J. Water Pollut. Control. Fed.*, v.50, p.2204 -22, 1978.

McCARTY, P. L., SMITH, D. P. Anaerobic wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*,

v.20, n.12, p.1200-6, 1986.

MOTTA, L. C, Utilização de resíduos de industrialização de farinha de mandioca em digestão

anaeróbia. Botucatu, 1985. 119p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na

Agricultura) Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

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

- PARIS, T. M., LEMA, J. M., CASAS, C. Criterios de selección de tecnología en la digestión anaerobia de aguas residuales. *Ingen. Quim.*, v. 175, p. 143-50, 1983.
- PULLAMMANAPPALLIL, P., HARMON, J., CHYNOWETH, D. P., LYBERATOS, G., SVORONOS, S. A. Avoiding digester imbalance through real-time expert system control of dilution rate. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, v. 28-29, p. 33-42, 1991.
- RAJESH, G. K., SREENARAYANAN, V. V., SAJEEV, M. S. Development of an aerobic fixed film bioreactor for treatment of cassava starch factory effluent. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TROPICAL ROOT AND TUBER CROPS, 2000, Thiruvananthapuram. *Resumes...* Thiruvananthapuram, 2000. p.86.
- RAYNAL, J., DELGENÈS, J. P., MOLETTA, R. Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresour. Technol.*, v. 65, p. 97-103, 1998.
- ROMLI, M., KELLER, J., LEE, P. L., GREENFIELD, P. F. The influence of pH on the performance of a two-stage anaerobic treatment system: model prediction and validation. *Wat. Sci. Tech.*, vol. 30, N.30, p.35-44, 1994.

ROZZI, A., LIMONI, N., MENEGATTI, S., BOARI, G., LIBERTI, L., PASSINO, R.

Influence of Na and Ca alkalinity on UASB treatment of olive mill effluents. Part 1: preliminary results. *Proc. Biochem.*, June, p. 86-90, 1988.

RUIZ, I., VEIGA, M. C., SANTIAGO, P., BLÁZQUEZ, R. Treatment of slaughterhouse

wastewater in a UASB reactor and an anaerobic filter. *Biores. Technol.*, v.60, p.251-258, 1997.

SAMPAIO, B. M. L. *Viabilidade do processo de tratamento anaeróbio de resíduos da industrialização da mandioca em sistemas de duas fases*. Maringá, 1996. 176p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá.

SCHIMIDELL, W. CRAVEIRO, A. M., VARELLA, R. F., PERES, C. S., HIRATA, Y. S

Início de operação de biodigestores para resíduos sólidos. *Rev. Microbiol*, v. I 7, p. 162-72, 1986.

SEGHEZZO, L., ZEEMAN, G., VAN LIER, J. B., HAMELERS, H. V. M., LETTINGA, G. A

review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Biores. Technol.*, v.65, p. 175-190, 1998.

SILLER, H., WINTER, J. Degradation of cyanide in agroindustrial or industrial wastewater in

na acidification reactor or in a single-step methane reactor by bacteria enriched from soil and peels of cassava. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.50, p. 384-389, 1998a.

SILLER, H., WINTER, J. Treatment of cyanide containing wastewater from food industry in a lab-scale anaerobic fixed bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* , v.49, p. 215-220, 1998b.

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

SMITH, R. E., REED, M. J., KIKER, J. T. Two-phase anaerobic digestion of swine waste. *Trans. of the ASAE*, p. 1123-28, 1977.

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

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.17, p.416A-427A, 1983.

SPEECE, R. E. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville: Ed. Archae Press, 1996. 416p.

STRONACH, S. M., RUDD, T., LESTER, J. N. Start-up of anaerobic bioreactors on high strength industrial wastes. *Biomass*, v. 13, p.173-197, 1987.

SWITZENBAUM, M. S. Obstacles in implementation of anaerobic treatment technology.

Biores. Technol., v. 53, p. 255-262, 1995.

TENTSCHER, W. K. Biogas technology as a component of food processing systems. *Food*

Technol., jan., p.80-85, 1995.

VILLEN, R. A., CRAVEIRO, A. M., ROCHA, B. M., NETO, W. S. Tratamento de vinhoto

por digestão anaeróbia. Sistema de fluxo ascendente. *Energia*, v.3, p.22-4, 1981.

YANG, S. T., GUO, M. kinetics of methanogenesis from whey permeate in packed bed

immobilized cells bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 36, p. 427-436, 1990.

YEOH, B. G. Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage. *Wat Sci.*

Tech., v.36, n. 6-7, p. 441-448, 1997.

ZEEVALKINK, J. A., MAASKANT, W. Biogas from effluents of starch industries by

anaerobic treatment. *Starch/Stärke*, v.36, p. 131-35, 1984.

ZOETEMEYER, R. J., VAN DEN HEUVEL, J. C., COHEN, A. pH influence on acidogenic

dissimilation of glucose in an anaerobic digester. *Wat. Res.*, v.16, p.303-11, 1982.