

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

KEILA ROBERTA FERREIRA DE OLIVEIRA

**PROCESSOS ECOTECNOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES LÍQUIDOS DE FECULARIA**

Campo Grande, MS
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

KEILA ROBERTA FERREIRA DE OLIVEIRA

**PROCESSOS ECOTECNOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES LÍQUIDOS DE FECULARIA**

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, na área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo
Orientadora – UFMS

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide
Co-Orientador – UFMS

Prof. Dr. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof.^a Dr.^a Maria Lúcia Ribeiro
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Campo Grande, MS
2007

Oliveira, Keila Roberta Ferreira de
Processos ecotecnológicos no tratamento de efluentes líquidos
de fecularia / Keila Roberta Ferreira de Oliveira – Campo
Grande, 2007.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul, 2007.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais e irmãs,
colaboradores para toda a vida*

*As minhas avós, primeiras
incentivadoras, sempre amorosas*

*Ao Daniel Dassin,
pelo dedicado amor*

AGRADECIMENTOS

A Professora Doutora Paula Loureiro Paulo, pela dedicação e maestria com que se empenhou na orientação deste trabalho.

Ao Professor Doutor Carlos Nobuyoshi Ide, pela imprescindível colaboração e atenta supervisão deste trabalho.

A Professora Doutora Marney Pascoli Cereda, pelo incentivo material e carinhoso empréstimo de sua qualificada sabedoria.

A todos os professores, colegas e funcionários do Departamento de Hidráulica e Transportes, pelo auxílio prestado.

Aos técnicos do Laboratório de Qualidade Ambiental – LAQUA que, com o apoio irrestrito que prestaram, tornaram-se grandes amigos.

A todos os estagiários vinculados ao projeto, pela dedicação e empenho na realização de suas atividades.

A FUNDECT/MS pelo apoio dedicado à pesquisa científica e pela bolsa de estudo concedida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos Gerais.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. A Cultura da mandioca.....	4
3.1.1. Industrialização da Mandioca.....	5
3.1.2. Processos Produtivos.....	7
3.2. A manipueira.....	9
3.2.1. Composição da manipueira.....	10
3.2.2. Toxicidade da manipueira.....	12
3.2.3. Tratamentos da Manipueira.....	16
3.3. Digestão anaeróbia.....	19
3.3.1. Configuração de reatores.....	24
3.3.2. Parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia.....	28
3.4. Digestão anaeróbia da manipueira.....	35
3.5. O calcário.....	43
3.6. A experiência da UFMS.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. Substrato.....	48
4.2. Testes preliminares realizados com o substrato.....	48
4.2.1. Teste de variação da manipueira refrigerada.....	48
4.2.2. Teste de presença de amido residual.....	49
4.2.3. Teste com a manipueira em repouso por períodos iguais aos TDH aplicados no sistema.....	49
4.3. Calha anaeróbia de fluxo horizontal preenchida com calcário - CAHC.....	49
4.3.1. Alimentação do sistema de tratamento.....	50
4.3.2. Partida da CAHC.....	51
4.3.3. Marcha do experimento realizado com a CAHC.....	52
4.3.3.1. Determinação do TDH.....	52
4.3.3.2. Aplicação do TDH determinado.....	53
4.4. Análise dos resultados e tratamento estatístico.....	53
4.4.1. Correlação entre os parâmetros.....	54
4.4.2. Comportamento de parâmetros em função do TDH.....	54
4.4.3. Equação de um indicador de tratabilidade e monitoramento do sistema – análise fatorial.....	55
5. RESULTADOS.....	56

5.1.	Testes preliminares realizados com a manipueira	56
5.1.1.	Teste de variação da manipueira refrigerada	56
5.1.2.	Teste de presença de amido residual	56
5.1.3.	Teste com a manipueira em repouso por períodos iguais aos TDH aplicados no sistema de tratamento	56
5.2.	Determinação do TDH para a CAHC	57
5.2.1.	Comportamento do sistema	58
5.2.2.	Resultados do efluente da CAHC após 24 h de repouso	59
5.3.	Aplicação do TDH determinado	61
6.	DISCUSSÃO E TRATAMENTO DOS DADOS	64
6.1.	Testes preliminares	64
6.2.	Determinação do TDH para a CAHC	64
6.2.1.	Comportamento dos parâmetros no afluente e efluente da CAHC.....	64
6.2.2.	Comportamento dos parâmetros no efluente da CAHC após 24 h em repouso ...	68
6.2.3.	Tratamento estatístico para confirmar a relação encontrada entre os parâmetros	68
6.2.4.	Ajuste dos dados em função do TDH	69
6.2.5.	Análise Fatorial dos dados obtidos	70
6.3.	Aplicação do TDH determinado	73
6.3.1.	Aplicação dos indicadores de tratabilidade do sistema	77
7.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	80
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
	APÊNDICE A	95
	APÊNDICE B.....	96
	APÊNDICE C.....	97

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Fluxograma geral do processo produtivo de fecularias.....	07
FIGURA 3.2 - Fluxograma geral de uma farinheira.....	09
FIGURA 3.3 - Estrutura da linamarina.....	12
FIGURA 3.4 - Processo da cianogênese.....	13
FIGURA 3.5 - Fluxograma do processo de digestão anaeróbia.....	23
FIGURA 3.6 - Exemplos de configuração de reatores.....	25
FIGURA 3.7 - Estrutura básica de um reator UASB.....	26
FIGURA 3.8 - Reator tubular ou pistão.....	27
FIGURA 3.9 - Solubilidade e especiação do CO ₂ em função do pH.....	32
FIGURA 4.1 - Esquema da CAHC.....	50
FIGURA 4.2 - Dispositivo de entrada (a) e de saída (b) da CAHC.....	50
FIGURA 4.3 - Esquema do sistema de abastecimento da CAHC.....	51
FIGURA 5.1 - Comportamento dos parâmetros alcalinidade total (AL), parcial (AP) e intermediária (AI), acidez volátil (AV) e relação AV/AL no efluente, nos TDH aplicados.....	58
FIGURA 5.2 - Comportamento dos parâmetros AGV, AV e pH no efluente da CAHC nos TDH testados.....	59
FIGURA 5.3 - Comportamento do efluente da CAHC na saída e após 24 h de repouso, quanto à alcalinidade total e parcial (bicarbonato).....	60
FIGURA 5.4 - Comportamento da AI e da AV após 24 h de repouso.....	60
FIGURA 5.5 - Comportamento do pH e relação AV/AL no efluente e após 24h de repouso.....	61
FIGURA. 5.6 - Monitoramento da alcalinidade total, parcial, intermediária e acidez volátil no efluente do sistema, durante 200 dias de operação.....	62
FIGURA. 5.7 - Monitoramento do pH efluente, DQO afluente e efluente do sistema.....	63
FIGURA 6.1 - Ajuste do pH em função do TDH.....	70

FIGURA 6.2 - Ajuste dos dados de AP em função do TDH.....	70
FIGURA 6.3 - Ajuste dos dados de AV em função do TDH.....	70
FIGURA 6.4 - Indicadores $I_{D.A.}$ e $I_{O.S.}$ para os diferentes TDH testados no presente trabalho.....	72
FIGURA 6.5 - Comportamento dos dados observados nas fases III, IV, V e VI expressos através dos indicadores de tratabilidade do sistema.....	78
FIGURA 6.6 - Comparação do $I_{D.A.}$ e $I_{O.S.}$ obtidos na fase I, e dos $I_{D.A.*}$ e $I_{O.S.*}$ obtidos com os dados das fases III, IV, V e VI e sem a variável TDH.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Composição média da manipueira gerada na farinheira Plaza, Santa Maria da Serra, SP.....	11
TABELA 3.2 - Composição média da manipueira em carbono.....	12
TABELA 3.3 - Algumas das principais reações acetogênicas.....	21
TABELA 3.4 - Algumas reações metanogênicas.....	22
TABELA 3.5 - Tipos básicos de reatores, em função da hidráulica.....	24
TABELA 3.6 - Pesquisas realizadas tratando manipueira em reatores anaeróbios com separação de fases.....	39
TABELA 3.7 - Pesquisas realizadas tratando manipueira em reatores anaeróbios de fase única.....	42
TABELA 4.1 - Características do lote de manipueira utilizado.....	48
TABELA 4.2 - COV aplicada na CAHC.....	52
TABELA 4.3 - Parâmetros analisados na entrada e saída da CAHC para a determinação e aplicação do TDH.....	53
TABELA 5.1 - Resultados dos testes com a CAHC para determinação do TDH.....	57
TABELA 5.2. - Médias dos dados obtidos para as fases monitoradas durante 119 dias de experimento.....	62
TABELA 6.1 - Matriz componente rotacionada.....	71
TABELA 6.2 - Matriz componente rotacionada para os dados da fase III a VI.....	78
TABELA A.1 - Valores obtidos do afluente e efluente, nos diferentes TDH testados – Fase I.....	95
TABELA B.1 - Matriz de correlação obtida com dados observados – Fase I.....	96
TABELA C.1 – Matriz dos coeficientes dos escores fatoriais – Fase I.....	97
TABELA C.2 – Matriz dos coeficientes dos escores fatoriais – Fases III a VI.....	97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABAM	Associação Brasileira dos Produtos de Amido de Mandioca
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
CAHC	Calha Anaeróbia de Fluxo Horizontal Preenchida com Calcário Dolomítico
CCET	Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
DHT	Departamento de Hidráulica e Transportes
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAQUA	Laboratório de Qualidade Ambiental
OMS	Organização Mundial de Saúde
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor
UCDB	Universidade Católica Dom Bosco
UV	Ultravioleta
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
WHO	World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

AGV	Ácidos graxos voláteis
AI	Alcalinidade intermediária
AL	Alcalinidade total
AME	Atividade metanogênica
AP	Alcalinidade parcial
ATP	Adenosina tri-fosfato
AV	Acidez volátil
COV	Carga orgânica volumétrica
DQO	Demanda química de oxigênio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
ETEs	Estação de tratamento de esgoto
mg.L ⁻¹	Miligrama por litro
pH	Potencial hidrogeniônico
r	Coefficiente de correlação
r ²	Coefficiente de determinação
SVT	Sólidos voláteis totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
ΔG_0	Variação de energia livre

RESUMO

A presente pesquisa avaliou o tratamento anaeróbio da manipueira em escala de bancada em um reator tipo calha, com fluxo horizontal, preenchida com calcário dolomítico (CAHC). Na primeira etapa foi determinado o tempo de detenção hidráulica (TDH) mais adequado para a operação da CAHC, dentre 4,6, 2,5, 1,3, 0,9 e 0,8 dias, com DQO aplicada de $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ em média. Na segunda etapa, fixando o TDH escolhido, aumentou-se a carga orgânica volumétrica (COV) gradativamente até $6,4 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Baseado em resultados de pesquisas disponíveis na literatura, esperava-se alcançar somente a fase acidogênica, na qual a presença das pedras de calcário iria proporcionar valores de pH mais adequados para o posterior tratamento em reator metanogênico. Porém, já na primeira etapa, os resultados obtidos com a CAHC indicaram a tendência de se operar em fase única, com remoção de DQO de até 56%, com 19% de ácidos graxos voláteis (AGV) no efluente, e com pH médio de 6,6. O TDH de 2,5 dias foi escolhido em função do maior valor de alcalinidade e pH alcançados. Na segunda etapa, o sistema alcançou elevada eficiência de remoção de DQO atingindo até 97%, assimilando o gradativo aumento da COV aplicada. Nesta fase, 80% da alcalinidade se referiu à alcalinidade bicarbonato, com pH em média de 7,4 e baixos valores de acidez volátil. A presença das pedras de calcário se mostrou essencial para a ocorrência da digestão anaeróbia, fornecendo alcalinidade suficiente para manter o pH dentro da faixa aceitável para os microrganismos metanogênicos, o que proporcionou o tratamento da manipueira em fase única, dentro das condições testadas.

Palavras-Chave: digestão anaeróbia, fluxo horizontal, manipueira, acidogênese, calcário.

ABSTRACT

The anaerobic treatment of cassava flour (tapioca) wastewater by using a lab scale horizontal flow reactor filled with dolomite calcareous rocks (CAHC) was studied. In the first phase of the research, the most adequate hydraulic retention time (HRT) to operate the reactor was determined by testing 5 different HRTs (4.6, 2.5, 1.3, 0.9 and 0.8 days), with an applied chemical oxygen demand (COD) around 3.5 g.L^{-1} . The second phase of the research was dedicated to apply the chosen HRT in continuous mode, with increasing organic loading rate (OLR) by increasing the COD of the influent. Based on previous research available in the literature, achieving only the acidogenic phase was expected under the studied conditions. The presence of the dolomite calcareous rocks would help keeping the pH in a range suitable for methanogenesis to be carried out in a second reactor. However, already during the first phase of the research, the whole process seemed to be adequately carried out in this one phase reactor, achieving a COD removal of 56%, with only 19% of volatile fatty acids (VFA) detected in the effluent, and an average pH of 6.6. The 2.5 days HRT was chosen due to the highest alkalinity and pH value reached. During the second phase of the research, the reactor was operated with an OLR ranging from 1.7 to $6.4 \text{ gCOD.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ achieving a COD removal as high as 97%, accommodating the increasing OLR. In the effluent, about 80% of the alkalinity was present as bicarbonate alkalinity without accumulation of VFA, keeping the pH around 7.4. The presence of the dolomite calcareous rocks were of utmost importance by providing the required alkalinity to the system, essential to the occurrence methanogenesis, enabling the treatment of cassava flour wastewater in a one phase-reactor.

Key-words: anaerobic digestion, horizontal flow, tapioca wastewater, acidogenesis, limestone.

1. INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma cultura de grande interesse cultivada em muitos países no mundo, e em diversas regiões do Brasil. Trata-se de um dos alimentos básicos da população brasileira, principalmente de baixa renda, consistindo em fonte de carboidratos para a alimentação humana e animal. Também, é utilizada na indústria, para o processamento da farinha de mandioca e a extração do amido (fécula), matéria-prima para inúmeras indústrias alimentícias e não-alimentícias.

Embora não esteja entre os primeiros estados na produção de mandioca em nível nacional, o Mato Grosso do Sul está entre os três estados mais industrializados para mandioca no Brasil, e sua produção está focalizada em amido, sendo o seu plantio comercial concentrado nas regiões onde estão estabelecidas as agroindústrias processadoras das raízes (Arias *et al.*, 2005; Vilpoux, 2006).

Uma preocupação existente dentre os órgãos ambientais, instituições correlacionadas e a cadeia produtiva da mandioca, concentra-se na geração dos sub-produtos da industrialização da mandioca, que se caracterizam como fontes de poluição. O principal poluente consiste na manipueira, um efluente líquido proveniente da prensagem da massa ralada da mandioca nas farinheiras, e também advindo do processo de extração da fécula. A diferença entre os dois processamentos está na diluição que a manipueira gerada nas fecularias sofre durante o processo industrial, resultando em maiores volumes.

Dentre suas características, a manipueira apresenta elevada carga orgânica, sendo composta basicamente por açúcares solúveis de fácil fermentação e possui glicosídeos cianogênicos, linamarina e lotaustralina, potencialmente tóxicos (hidrolisáveis a ácido cianídrico).

O tratamento comumente adotado consiste na disposição do efluente líquido em valas de deposição e lagoas de decantação, geralmente insuficientes para a degradação da manipueira, que posteriormente infiltra no solo, podendo causar contaminação do lençol freático, ou é lançada diretamente em corpos hídricos. Ocorre que, tais sistemas de tratamento exalam odores desagradáveis, atraem insetos e vetores, e a situação se agrava em função do agrupamento das indústrias em regiões, ou núcleos.

Dentro deste contexto, muitas pesquisas têm sido realizadas visando o tratamento da manipueira. O processo da digestão anaeróbia tem sido bastante investigado neste sentido. O desafio do tratamento anaeróbio da manipueira se concentra na rápida acidificação do

efluente, em função da sua composição. Esta elevada velocidade de formação de ácidos provoca a inibição dos microrganismos produtores de metano, e impede que o processo de digestão anaeróbia ocorra até a formação de seus produtos finais, objetivo principal deste tratamento. Assim, os estudos se direcionam em intervir no processo, para viabilizar a digestão anaeróbia, por meio da adição de produtos alcalinizantes, mudança da configuração dos reatores, implementação de leito fixo e da separação física de fases. Esta última foi proposta por diversos autores, geralmente combinada com a adição de um alcalinizante, principalmente na fase acidogênica.

Desta forma, a presente pesquisa avaliou o tratamento da manipeira utilizando uma configuração modificada. Foi adotada uma calha anaeróbia de fluxo horizontal preenchida com calcário dolomítico, sem a adição de produtos químicos alcalinizantes, e se analisou o seu desempenho, considerando a possibilidade da ocorrência da digestão anaeróbia em fase única, ou somente na fase acidogênica visando a estabilização do pH, para posterior tratamento em reator metanogênico.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Avaliar o desempenho de um reator tipo calha anaeróbia de fluxo horizontal preenchida com calcário dolomítico – (CAHC) em escala de laboratório no tratamento da manipeira considerando duas hipóteses: i) visando somente a fase acidogênica, para a aplicação de sistemas de duas fases e ii) visando a digestão anaeróbia em fase única.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar, com o suporte de ferramentas estatísticas, um tempo de detenção hidráulica (TDH) adequado para a operação da CAHC, avaliando a correlação entre os parâmetros analisados;
- Avaliar a ocorrência da acidificação no reator e a alcalinidade gerada no processo, visando a estabilização do pH para valores próximos da neutralidade;
- Estudar o potencial da CAHC para o tratamento da manipeira em fase única.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A Cultura da mandioca

A mandioca é uma cultura de raiz tropical em destaque, cultivada em mais de 80 países, sendo considerada, há tempos, a sexta mais importante planta comestível no mundo (Barreto *et al.*, 2005). A mandioca apresenta elevado teor de amido e baixos teores de gorduras, proteínas e cinzas (Kearsley & Tabiri, 1979 citado por Eduardo, 2002). No entanto, sua composição varia conforme sua espécie, idade e condições de cultivo. As espécies de mandioca são divididas em dois grupos: espécies mansas e espécies bravas, obedecendo a um critério de toxicidade (Schuroff, 2005), referente ao teor de glicosídeos cianogênicos presentes nos tecidos da planta, que, ao hidrolisarem-se por ação enzimática, desdobram-se em ácido cianídrico (Pantaroto & Cereda, 2000). Segundo Borges *et al.* (2002), consideram-se mansas ou não-tóxicas as cultivares de mandioca que apresentam até 100 mg de HCN por kg de polpa de raiz fresca, em contrapartida, aquelas com concentrações acima de deste valor são denominadas bravas.

A mandioca é utilizada tanto para o consumo culinário doméstico quanto para uso industrial (de “mesa”), processando-se a farinha de mandioca e extraíndo a fécula (Cereda, 2000). Esta última apresenta ótimas perspectivas de utilização como matéria-prima, inclusive em substituição do amido de milho e outros cereais. Gameiro (2002) cita os diversos setores que utilizam a fécula em três formas básicas: fécula fermentada (polvilho), fécula in natura (papéis, *baby-food*, álcool, fermento químico, goma para tecidos, tapioca/sagu); e fécula modificada (dextrina, pré-gelatinados, glicose, adoçante sorbitol, vitamina C e plásticos biodegradáveis).

Ambas as espécies de mandioca, mansa e brava, podem ser utilizadas pela indústria, sem haver diferença significativa no rendimento (Lima, 2001), respeitando-se um limite de glicosídeos cianogênicos na farinha de mandioca recomendado pela WHO (OMS - Organização mundial da Saúde) como sendo de 10 mg.L⁻¹ (FAO/WHO, 1991 citado por Pantaroto, 2001).

A mandioca apresenta grande adaptação a condições edafo-climáticas e um importante caráter de subsistência (Conceição, 1987), com elevada produtividade potencial por área. É uma cultura típica de países em desenvolvimento, em função da importância da sua raiz como fonte de carboidratos para a alimentação humana e animal (Gameiro, 2002).

No ano de 2004, a produção mundial de mandioca foi de 195,5 milhões de toneladas (Barreto *et al.*, 2005). Segundo dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura – FAO, o maior produtor é a Nigéria, com aproximadamente 38 milhões de toneladas por ano, seguida do Brasil, com 26,6 milhões de toneladas por ano; em seguida aparecem a Indonésia, Tailândia, Congo, Gana, Angola, Tanzânia, Índia e Moçambique, respectivamente (FAO, 2005). De acordo com o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, divulgado no primeiro semestre de 2007, pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, a produção nacional de raiz mandioca na safra atual deve totalizar 27,5 milhões de toneladas.

Os Estados que mais produzem mandioca no país, são os Estados do Pará e Bahia, seguidos do Paraná. Juntos, esses três Estados representaram metade da produção nacional, segundo a safra de 2004/2005, onde o Estado de Mato Grosso do Sul estava na 10ª colocação (Vilpoux, 2006). No MS, a mandioca ocupou o quarto lugar em quantidade na produção agrícola em 2005, totalizando 538.754 toneladas (IBGE, 2007).

O plantio da mandioca em escala comercial em Mato Grosso do Sul concentra-se em regiões específicas do Estado, onde se encontram estabelecidas as agroindústrias que processam as raízes (Arias *et al.*, 2005). No município de Ivinhema, no sudeste do Estado, a maior parte da produção é familiar, e as áreas de cultivo, em sua maioria, não atingem cem hectares. Entretanto, é a cultura que mais se destaca, visto que representa aproximadamente 75% da área agrícola do município. O chamado Vale do Ivinhema abriga os principais municípios produtores de raiz de mandioca, mas também merecem destaque as produções de Jateí e de Gloria de Dourados (Schuroff, 2005). Já na região de Campo Grande, praticamente a totalidade da mandioca plantada é para consumo fresco, e vem apresentando baixas produtividades (Otsubo & Melo Filho, 1999).

3.1.1. Industrialização da Mandioca

Além da expressiva produção de mandioca, a indústria de beneficiamento da sua raiz demonstra um significativo desenvolvimento, garantindo a presença dos seus subprodutos como matéria-prima de maior valor agregado, em uma série de indústrias como de alimentos processados, indústrias têxteis e de papel. Nesse aspecto cumpre salientar que a Tailândia lidera a produção de fécula e raspas de mandioca, e têm aumentado a exportação de amido natural e derivados, principalmente para o Japão (Franco *et al.*, 2002). Neste país, no ano de 2000, existiam 56 unidades modernas de féculas (Sriroth *et al.*, 2000). Também a Nigéria

atualmente, possui uma política de incentivo à cultura e à transformação de mandioca, com a implantação de várias fecularias, unidades de fufu e gari (produtos similares à farinha de mandioca) e de farinha de raspa (Vilpoux, 2006). Ainda ressalta-se que o Vietnã, que se encontra na 16ª posição na produção mundial de mandioca (Mai, 2006), apresentou crescimento e modernização expressiva para a fabricação de produtos com maior valor agregado, como amidos modificados, glicose, maltose e sorbitol (Howeler, 2003 citado por Felipe, 2007).

A abertura desses mercados, associada à excelente adaptação do cultivo no Brasil, abriu uma série de perspectivas positivas para o setor (Gameiro, 2002). No ano de 2002, foram exportadas 24.779 toneladas de fécula *in natura* de mandioca, mas em 2006 as exportações se mantiveram em 11.730 toneladas conforme a Associação Brasileira dos Produtos de Amido de Mandioca – ABAM (ABAM, 2007). Os maiores compradores da fécula de mandioca brasileira são os Estados Unidos, a Argentina, a Colômbia, a África do Sul, o Chile, o Uruguai, a Bélgica e o Canadá (Schuroff, 2005). O Brasil conta com um número pouco maior de fecularias que a Tailândia, com dimensões entre (toneladas por amido por dia): grandes (> 100), médias (de 50 a 100) e pequenas (< 50). Nos últimos anos apareceram no Brasil fecularias de maior dimensão, tais como a Indemil (capital nacional) e a AVEBE (capital europeu) (Vilpoux, 2003).

Embora não esteja entre os primeiros Estados na produção de mandioca, o Mato Grosso do Sul se destaca como o principal produtor da região Centro-Oeste. Mas ao contrário dos Estados do Norte e Nordeste, a maioria da produção de Mato Grosso do Sul está focalizada em fécula, o que o torna um dos três Estados mais industrializados para mandioca em nível nacional, junto com o Estado do Paraná e São Paulo (Vilpoux, 2006).

Os dados da ABAM apontam que Mato Grosso do Sul produziu 106.419 toneladas de amido de mandioca no ano de 2005 (ABAM, 2007). O estado possui 18 fecularias, e uma capacidade instalada para o processamento de 300.000 toneladas por ano de fécula e amido modificado (Gonçalves, 2003). O Vale do Ivinhema abriga um terço das fecularias existentes no Estado (Bourlegat & Valle, 2005).

Outro produto gerado pelo beneficiamento da raiz de mandioca consiste na farinha, que é definida como o produto obtido da secagem (ou torrefação) da massa ralada e prensada da mandioca (Cereda & Vilpoux, 2003).

A farinha de mandioca é considerada um alimento de base para as populações menos favorecidas e as informações de produção e de consumo são de difícil acesso. No mercado, a farinha vem sendo substituída por produtos mais elaborados (Vilpoux, 1997 citado por Cereda

& Vilpoux, 2003). O consumo da farinha de mandioca é bem maior nas regiões Norte e Nordeste do país, do que no Sul e Sudeste, no entanto, na maioria das regiões, a tendência é de um forte decréscimo (Cereda & Vilpoux, 2003).

A produção de farinha de mandioca no país tem duas estruturas importantes, divididas entre as chamadas farinheiras e as casas de farinhas. As farinheiras são agroindústrias que apresentam uma estrutura de trabalho profissional, possuindo marcas próprias. As casas de farinhas são representantes do método tradicional de produção, apresentam uma estrutura menos profissionalizada, baseada geralmente em trabalho familiar, com alto índice de informalidade, sem marca própria (Granco *et al.*, 2005).

3.1.2. Processos Produtivos

Fécula

A extração da fécula é essencialmente um processo físico de separação. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma simples do processo. Na recepção da matéria-prima, o descarregamento é geralmente feito por plataforma basculante. O descascamento é a primeira etapa, os descascadores são de forma semicilíndrica, com pás giratórias e aspensão com água reciclada do processo. Antes da ralação, são usados picadores, para facilitar a moagem, que é uma das principais etapas do processo de produção de fécula. A próxima etapa, denominada extração, é realizada através de peneiras centrífugas. Depois de retirado o amido, o farelo passa por uma batelada complementar de peneiras rotativas, e o amido, que possui ainda muita impureza, é purificado e depois concentrado, para reduzir a quantidade de água. Antes dessas etapas, o leite de amido pode passar por filtros (hidrociclones) para retirada de areia.

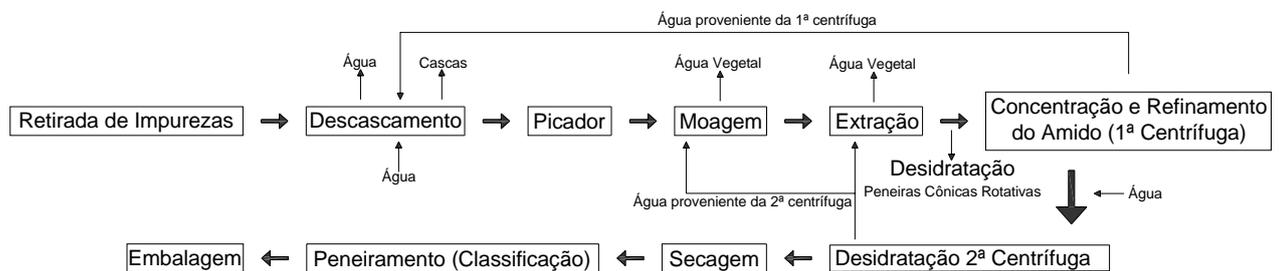


FIGURA 3.1 - Fluxograma geral do processo produtivo de fecularias.

Fonte: Adaptado de Vilpoux (2003).

A concentração e a purificação do leite de amido são geralmente realizadas em centrífugas, sendo realizadas em equipamentos distintos. A primeira centrífuga concentra o

leite de amido e em seguida é colocada água limpa. A segunda centrífuga retira a água adicionada depois da fase de concentração, completando a fase de limpeza do amido. A água suja retirada da primeira centrífuga é usada no descascador enquanto a água da segunda é reutilizada no processo, na moagem e na extração do amido. Para desidratação do leite de amido são utilizados o filtro a vácuo e a centrífuga concentradora de cesta, ou *peeler*. Finalmente, é realizado o processo de secagem, através de um equipamento denominado *Flash Drier*, e logo depois, o amido é peneirado para a retirada de partículas maiores (amido gelificado devido à secagem da fécula muito úmida) e, se procede a embalagem, geralmente, em sacos de 25 kg (Vilpoux, 2003).

Farinha

O processamento da produção da farinha de maneira geral é apresentado na Figura 3.2. As raízes são colocadas diretamente no piso nas farinheiras ou em silos com parafuso sem fim ou esteira no fundo. No processamento artesanal as operações de descascamento e lavagem são realizadas separadamente, mas nas indústrias maiores, as operações são feitas no mesmo equipamento. O descascamento para produção de farinha necessita ser melhor que para a extração de fécula, principalmente se a raiz apresenta película (feloderma) escura. Em unidades mecanizadas existem os descascadores semicilíndricos, e lavadores cilíndricos descontínuos (Cereda & Vilpoux, 2003). A remoção da casca ocorre por atrito entre as raízes, no trecho seco do descascador. Na maioria das pequenas farinheiras do Norte e Nordeste, ou casas de farinha, o descascamento é realizado a mão.

Na seqüência, as raízes são encaminhadas aos raladores, manualmente ou por meio de transportadores mecânicos, onde a mandioca é reduzida a uma massa. Os raladores mais comuns são os constituídos de um cilindro de madeira, provido de lâminas de aço serrilhadas, paralelas entre si e no sentido longitudinal do eixo. Ao contrário do processo usado em fecularia, durante a ralação da mandioca para farinha não é adicionada água. Além de raladores, de concepção mais moderna, existem raladores artesanais, que vão do equipamento manual, tipo ralador de queijo com furação feita à prego ou de roda até o mecanizado com cilindro pequeno. É nesta etapa que ocorre a liberação de compostos de acetonecianidrina e ácido cianídrico, em função da reação de glicosídeos cianogênicos presentes na raiz (processo descrito no item 3.2.2). Esses compostos reagem com ferro para formar um composto azul, o ferrocianeto de potássio. Desta forma, evita-se qualquer contato com ferro após a ralação. Muitas unidades utilizam equipamentos em madeira (Cereda & Vilpoux, 2003).

A próxima fase consiste na prensagem da massa ralada. A prensagem escoar o excesso de água, facilita a operação de secagem e evita a formação de goma (gelificação). Nas

empresas mais modernas, a operação de prensagem é executada em prensas hidráulicas. As unidades mais artesanais utilizam sistemas manuais de prensas, como a prensa de metal com rosca usada em médias unidades e a prensa feita da folha trançada de uma palmeira, comum na Amazônia e Maranhão. A prensagem permite que, juntamente com a água de constituição, seja extraída a maioria do princípio tóxico da mandioca. Como a linamarina e lotaustralina (compostos cianogênicos) e seus metabólitos são solúveis em água, eles são arrastados com a água de prensa e reduzem a toxicidade da farinha. Após a prensagem, a massa passa pelo processo de esfarelamento (raladores comuns com menor velocidade, ou esfareladores).

A massa esfarelada é retirada por meio de uma moega e recolhida após passar por uma peneira vibratória de malha fina para reter as fibras, pedaços de casca e de raízes que escaparam à ação do ralador e auxilia na desagregação da massa pelo movimento vibratório. As pequenas farinheiras fazem o esfarelamento manual e usam peneiras de fibras. O material retido na peneira é denominado crueira, que pode ser misturado com resíduos para alimentação animal. Em grandes farinheiras, a crueira é novamente moída e aproveitada como farinha. A massa esfarelada é secada (processo de torração) em fornos, em um processo que define grande parte das características da farinha (fina, branca, granulada, amarela, entre outros). Finalmente, há o processo de trituração dos aglomerados presentes (em moinhos), seguidos de peneiramento, para a remoção das partes não trituradas e para classificação, e em seguida, a embalagem (Cereda & Vilpoux, 2003).

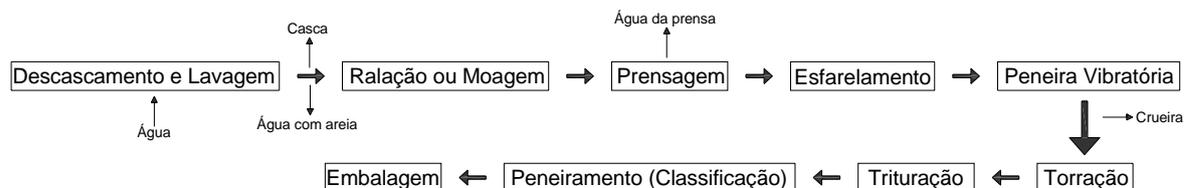


FIGURA 3.2 - Fluxograma geral de uma farinheira.
Fonte: Adaptado de Cereda & Vilpoux (2003).

3.2. A manipueira

Tanto na fabricação de farinha quanto na extração do amido, os sub-produtos do processamento da mandioca têm sido relatados como responsáveis por graves problemas de contaminação do meio ambiente. Dentre os vários resíduos gerados em ambos os processos, o mais poluente é o chamado “manipueira”, que Gravatá (1946) citado por Cereda (2000) define pelo próprio significado da palavra, que em tupi-guarani quer dizer “o que brota da

mandioca”. A palavra manipueira consta de dicionários e caracteriza a água de constituição da raiz, extraída na prensagem da massa ralada, na confecção da farinha. Já na extração do amido, a água usada dilui a manipueira, diminuindo sua carga orgânica e teor de cianeto, mas aumentando enormemente o volume (Cereda, 2000). Esse resíduo é poluente devido ao elevado teor de matéria orgânica, e potencialmente tóxico devido à presença do glicosídeo cianogênico, a linamarina (Barana, 2000a).

A manipueira representa, em média, 30% da matéria-prima processada, no caso de produção de farinha de mandioca (Wosiacki & Cereda, 2002). Por outro lado, na fabricação de amido, a este montante deve ser computada a água agregada ao processo, que pode representar 60% ou mais do peso da matéria-prima processada. Nesse caso, é possível observar que as unidades de polvilho doce já detêm um nível tecnológico elevado e grandes quantidades de raízes são processadas com equipamentos modernos, centrífugas contínuas, no processo de limpeza e de separação de fibras, com recirculação de 20% água. Embora esse indicador de modernidade possa ocorrer também em fecularias voltadas ao processamento de polvilho azedo, é mais raro que ocorra em unidades de menor porte (Wosiacki & Cereda, 2002). De qualquer forma o volume gerado ainda é muito grande.

Variando de acordo com o processo industrial, o volume de manipueira gerado por tonelada de raízes processadas fica na proporção de 300 L na fabricação de farinha de mesa ou 600 L durante o processo de extração do amido (Cereda, 2000). Esta proporção é confirmada nas farinheiras do Sudoeste da Bahia, considerando o sistema tradicional de produção de farinha utilizado na região, no caso de descascamento manual (Carvalho *et al.*, 2005).

3.2.1. Composição da manipueira

A manipueira consiste em um resíduo complexo, que tem entre os seus constituintes minerais e matéria orgânica (Ribas, 2003). Apresenta aspecto leitoso, contendo apreciável quantidade de amido (em farinheiras) sedimentável e em suspensão coloidal, proteínas, glicose, resto de fibras, ácido cianídrico, bem como outras substâncias orgânicas (Sampaio, 1996).

Devido à forma como as raízes são processadas para produzir a farinha, a concentração da manipueira em matéria orgânica e linamarina é muito elevada, correspondendo à fração aquosa da raiz. O potencial tóxico e poluente é agravado, principalmente, por ser a linamarina muito solúvel em água (Carvalho *et al.*, 2005). Segundo

Barana (2000b), o teor de matéria orgânica da manipueira de farinhas pode chegar a 100 gDQO.L⁻¹, enquanto que aquela gerada na extração do amido, por ser diluída, apresenta valores entre 11,52 gL⁻¹ (Feiden, 2001) e 6,2 g.L⁻¹ de DQO (Pawlosky *et al.*, 1991). De acordo com Feiden (2001), a manipueira de farinha é de 6 a 10 vezes mais concentrada que a de fecularia.

Dependendo da forma de processamento das raízes, a manipueira, tanto de farinhas quanto fecularias, pode apresentar-se com variadas concentrações, principalmente com relação à matéria orgânica e ao potencial tóxico (Carvalho *et al.*, 2005; Lamo & Menezes, 1979). Ainda, Del Bianchi (1998) atribui a variação das concentrações da manipueira à variação da constituição da raiz, em função da variedade cultivada, tipo de solo, condições climáticas, época de colheita, entre outros. Parizotto (1999) cita a sazonalidade do processamento de mandioca, visto que nos meses em que a produção é mais elevada, podem surgir sobrecargas devido ao grande volume de resíduo produzido.

A variação das características da manipueira pode ser observada na Tabela 3.1, na qual é apresentada por vários autores a composição média da manipueira coletada sob a prensa de massa ralada de mandioca, da Indústria Plaza situada no município de Santa Maria da Serra, SP.

TABELA 3.1 - Composição média da manipueira gerada na farinha Plaza, Santa Maria da Serra, SP.

Parâmetros	Unidades	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
DQO	g.L ⁻¹	63,0	73,7	60,0	62,3	132,5
Acidez volátil	mgCH ₃ COOH.L ⁻¹	-	3.859	-	-	2.793
Alcalinidade	mgCaCO ₃ .L ⁻¹	-	2.861	-	-	2.460
Cálcio	mg.L ⁻¹	227	210	400	838	188
Carbono	mg.L ⁻¹	37.000	35.000	35.000	12.330	2.500
Cianeto total	mg.L ⁻¹	444,0	200,4	140,7	112,2	131,1
Cobre	mg.L ⁻¹	1,1	1,2	1,4	3,1	-
Enxofre	mg.L ⁻¹	195	113	200	60	66
Ferro	mg.L ⁻¹	15,3	5,6	6,4	12,4	3,4
Fósforo	mg.L ⁻¹	160	273	300	325	410
Magnésio	mg.L ⁻¹	405	370	600	326	380
Manganês	mg.L ⁻¹	3,7	3,1	3,5	2,2	0,9
Nitrogênio	mg.L ⁻¹	4.900	2.434	3.000	1.242	1.960
pH		-	6,15	-	-	5,54
Potássio	mg.L ⁻¹	1863	2380	3800	1972	1.587
Zinco	mg.L ⁻¹	4,0	3,0	5,0	32,5	9,0

Legenda: (-) não disponível.

Fonte: (1) Cereda (2000); (2) Fernandes Jr. (1995); (3) Barana (1996); (4) Barana (2000b); (5) Ribas (2003).

Já se comprovou que a maior parte da matéria orgânica da manipueira se deve à presença de açúcares solúveis (Cereda, 1996). Damasceno *et al.*, (2000) esclarecem que na manipueira gerada na fabricação da farinha são encontrados cerca de 60 g.L⁻¹ de açúcares totais, compostos de açúcares redutores (38 g.L⁻¹) e cerca de 20 g.L⁻¹ de açúcares não redutores. A Tabela 3.2 apresenta a composição média da manipueira, em carbono.

TABELA 3.2 - Composição média da manipueira em carbono.

Compostos	Concentração
Açúcares totais (g.L ⁻¹)	58,18
Açúcares redutores (g.L ⁻¹)	37,96
Frutose	14,90
Glicose	22,34
Maltose	0,72
Açúcares não-redutores (g.L ⁻¹)	20,22
Dextrinas	1,52
Sacarose	18,70

Fonte: (Damasceno *et al.*, 2000).

No caso da Farinheira Plaza em Santa Maria da Serra, SP, conforme Tabela 3.1, os teores de glicose e frutose representaram, respectivamente, 29% e 42%, da matéria orgânica (Barana, 2000b).

3.2.2. Toxicidade da manipueira

O potencial tóxico da manipueira deve-se à presença do glicosídeo característico da planta de mandioca, a linamarina. As células da planta da mandioca, como um todo, contêm glicosídeos cianogênicos potencialmente tóxicos, linamarina e lotaustralina, presentes na proporção, de 96% e 4%, respectivamente (Oke, 1969 citado por Pantaroto & Cereda, 2000). A linamarina é um β-glicosídeo de acetona cianidrina e etil-metil-cetonacianidrina. As raízes e folhas contêm as maiores concentrações de linamarina (Jesus *et al.*, 1986). A Figura 3.3 mostra a estrutura da linamarina.

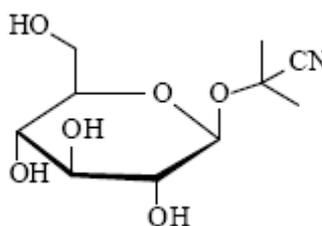


FIGURA 3.3 - Estrutura da linamarina.
Fonte: Adaptado de Pantaroto & Cereda (2000).

De acordo com Cereda & Mattos (1996), os glicosídeos cianogênicos são instáveis e podem ser facilmente degradados sob elevadas temperaturas ou por atividade enzimática.

Quando o tecido é dilacerado, a linamarina é hidrolisada enzimaticamente por β -glicosidases, das quais destaca-se a linamarase, enzima autóctone da mandioca que se encontra separada dos glicosídeos quando o tecido está intacto (compartimentalização). A clivagem dos glicosídeos dá início à cianogênese, havendo a produção de glicose e α -hidroxinitrilas que se dissociam espontaneamente em pHs maiores que 5,0, ou temperaturas maiores que 35 °C (Siritunga & Sayre, 2004), ou por ação da hidroxinitrila liase (HNL), formando ácido cianídrico (HCN) e cetonas correspondentes, só então finalizando o processo de destoxificação, o cianeto é volatilizado para a atmosfera ou incorporado na água (Cereda, 2000; Siritunga & Sayre, 2004). A Figura 3.4 apresenta o processo da cianogênese.

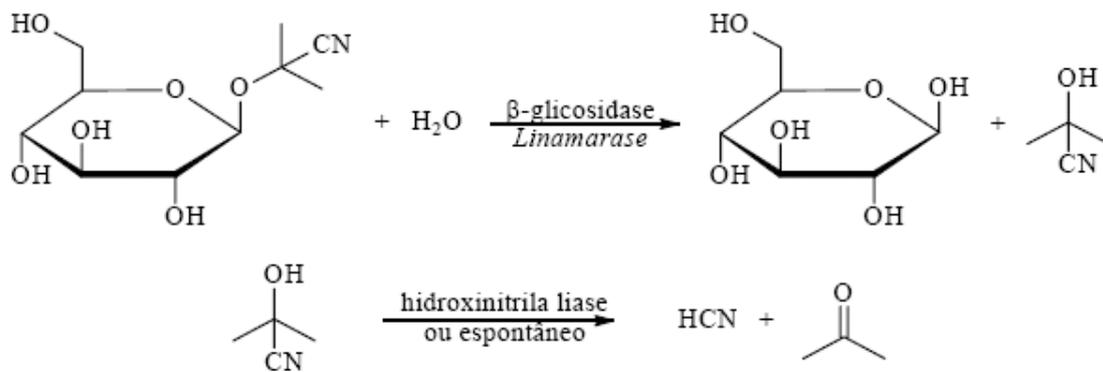


FIGURA 3.4 - Processo da cianogênese.

Fonte: Pantaroto & Cereda (2000).

Na literatura, são relatados valores de 15 a 400 $mgCN^- \cdot kg^{-1}$ de peso fresco em raízes de mandioca. No entanto, valores mais freqüentes se encontram no intervalo entre 30 a 150 $mgCN^- \cdot kg^{-1}$ de peso fresco (Carvalho & Carvalho, 1979 citado por Pantaroto & Cereda, 2000). Ainda, há variedades de mandioca que contém mais de 1000 $mgCN^- \cdot kg^{-1}$ de peso fresco (Cereda, 1994).

Praticamente todo o glicosídeo cianogênico presente na massa desintegrada de mandioca é liberado na manipueira (Cereda & Mattos, 1996). A presença de cianeto, ou compostos cianogênicos, na água tem efeito significativo sobre a atividade biológica dos ecossistemas.

Barana (2000b) obteve resultados de caracterização da manipueira de farinha que variaram de 79,2 $mg.L^{-1}$ a 141,4 $mg.L^{-1}$ de cianeto total. Fernandes Jr. (1995), em sua pesquisa, obteve uma concentração de cianeto livre de 90 $mg.L^{-1}$ na manipueira de farinha.

Já Sampaio (1996) encontrou uma concentração de cianeto livre de 580 mg.L⁻¹. Cereda (2000) cita que o teor de cianeto potencial total na manipueira fica aproximadamente em 364 mg.L⁻¹ com 50% do cianeto livre.

A maioria das indústrias de processamento de mandioca utiliza como única forma de tratamento a degradação natural, que consiste no confinamento do efluente sob a ação natural dos seguintes fatores: hidrólise de cianeto livre e complexado, volatilização de HCN, fotodecomposição (UV), precipitação de compostos insolúveis e ação microbiana local, constituindo um processo relativamente lento, que acarreta a retenção destes resíduos nestes locais por longos períodos de tempo (Pantaroto & Cereda, 2000). Em várias ocasiões, a presença do CN⁻ é causa de contaminação do solo por lixiviação do cianeto dissolvido, ou por contaminação do solo com resíduos sólidos do mesmo (Meeussen *et al.*, 1995).

Pesquisas estudaram a habilidade de microrganismos crescerem na presença de cianeto, utilizando-o como única fonte de energia (Knowles & Bunch, 1986 citado por Pantaroto & Cereda, 2000). Microrganismos podem crescer em substratos contendo cianeto por meio de metabolismo anaeróbio, pelo metabolismo alternativo da cadeia respiratória (Cereda, 1994) ou ainda por destoxificação (Jensen, 1979 citado por Pantaroto & Cereda, 2000). Autores propuseram o uso de vários microrganismos, incluindo fungos filamentosos, bactérias e leveduras com o objetivo de obter linamarase exógena para a degradação de glicosídeos cianogênicos de mandioca (Giraud *et al.*, 1992; Legras, 1990).

No caso específico da mandioca, os estudos efetuados para o tratamento das águas residuárias são, predominantemente, de processos biológicos anaeróbios, pois, o processo anaeróbio é especialmente efetivo em razão das bactérias anaeróbias possuírem um metabolismo resistente ao cianeto (Annachatre & Amornkaew, 2001; Cereda *et al.*, 1990).

Cereda *et al.* (1981), em pesquisas, encontraram a presença de uma via alternativa da respiração de certos microrganismos resistentes ao cianeto. Através deste mecanismo, continuaria havendo consumo de oxigênio e formação de água mesmo em presença de KCN que inibiria a cadeia respiratória normal. Estes pesquisadores trabalharam na seleção de microrganismos com via respiratória alternativa e que se desenvolvem na manipueira. Os microrganismos isolados foram duas leveduras do gênero *Trichosporon* e duas bactérias não classificadas.

Harris & Knowles (1983) citado por Pantaroto (2001), relataram que a bactéria *Pseudomonas fluorescens* NCIMB foi capaz de metabolizar cianeto livre por ação enzimática da cianeto oxigenase. Raybuck (1992) descreveu a eq. (3.1), que gera como produtos dióxido de carbono e amônia. Posteriormente, Kunz *et al.* (1992) constataram que a mesma bactéria

possuía rotas alternativas no metabolismo de cianeto, com a atividade da enzima cianeto hidratase, de acordo com as eq. (3.2) e (3.3).



Essas rotas dependem da concentração do composto no meio, onde em baixos teores, a degradação ocorre via cianeto oxigenase, e em concentrações maiores, podem ocorrer dois mecanismos, que envolvem a ação da cianeto desidratase.

A amônia tem sido reportada como um produto final para degradação anaeróbia e também aeróbia do cianeto (Kunz *et al.*, 1992). Se as concentrações de nitrogênio no efluente são baixas, a amônia formada a partir da degradação do cianeto pode ser completamente utilizada para síntese celular. Além disso, a reação de hidrólise do cianeto (HCN) para formato (HCO_2^-) é termodinamicamente favorável (Fallon *et al.*, 1991). O formato consiste em substrato para a metanogênese e pode exercer um grande papel em manter condições termodinamicamente favoráveis para a remoção de cianeto (Annachhatre & Amornkaew, 2001).

Hope & Knowles (1991) também descreveram a degradação de KCN sob condições anaeróbias, em presença de inóculo. O estudo relatou o isolamento de uma linhagem de *Klebsiella planticola* a partir de lodo ativado proveniente de um reator anaeróbio. A cultura demonstrou-se capaz de crescer em condições anaeróbias, utilizando cianeto como única fonte de nitrogênio, sendo necessária a suplementação do meio de cultura por glicose e açúcares redutores, como fontes adicionais de carbono e energia.

Yang *et al.* (1980), citado por Fernandes Jr. (1995), realizaram pesquisas para analisar a resposta do processo anaeróbio na presença de cianeto. Durante o experimento, as bactérias passaram por um processo de aclimação ao composto tóxico com concentração de cianeto inorgânico da ordem de 20 a 40 mg.L⁻¹. A produção de biogás do sistema não sofreu alteração. O fato demonstra a importância de fazer-se uma adaptação do inóculo ao resíduo que se pretende tratar.

Em sua pesquisa, Annachhatre & Amornkaew (2001) avaliaram o efluente sintético contendo KCN (concentrações iniciais entre 1 até 25 mg.L⁻¹) em reator UASB, e observaram que, o efeito inibitório do cianeto foi temporário e reversível. Quando o afluente atingiu 25 mg.L⁻¹ de cianeto, o reator necessitou de 15 dias para completa recuperação. No mesmo

estudo, o reator operado com o efluente de fecularia, utilizando concentrações de DQO entre 2 e 8 gDQO.L⁻¹, contendo cerca de 10 mg.L⁻¹ de cianeto, e carga orgânica volumétrica (COV) entre 8 e 40 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, apresentou remoção de aproximadamente 93 a 98% de cianeto e remoção de DQO de 75 a 80%.

Fernandes Jr. & Cereda (1996) estudaram a cinética da fase acidogênica em reator anaeróbio de mistura completa, utilizando fluido ruminal como inóculo, variando o TDH de 5 dias até 1 dia, e a COV de 3,3 a 3,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. O pH foi mantido entre 5,5 e 6,0 através da adição de NaOH, e temperatura a 35 °C. O autor obteve redução de cianeto de 88% para o TDH de 3 dias, e 64% no TDH de 1 dia, não encontrando relação entre a redução de cianeto com o TDH testado.

Em seu trabalho, Oliveira (2003) captou os gases gerados em um conjunto de reatores acidogênico e metanogênico em série, alimentados com água residual de mandioca, para tentar explicar o destino dos produtos da decomposição da linamarina, que podem ter sido metabolizados por microrganismos ou arrastados com os gases. A autora observou que nos gases gerados nos dois reatores ocorreu arraste de HCN que captado e dosado, correspondeu a um mínimo de 0,28 a 0,47 mg.24h⁻¹, uma parcela muito pequena da linamarina degradada e do cianeto livre e total dosados nos efluentes dos reatores.

Oliveira (2003) também realizou ensaios *in vitro* com meio de cultivo da manipueira como inóculo, utilizando os efluentes dos reatores acidogênico e metanogênico, e concluiu que de uma forma geral, a linamarina e acetonacianidrina foram totalmente decompostos durante o tratamento. A remoção de cianeto total variou de 33 a 42% no reator acidogênico, aplicando concentrações iniciais de cianeto total de 80 a 83 mg.L⁻¹, e de 55 a 65% no reator metanogênico, com concentrações iniciais de HCN de 46 a 55 mg.L⁻¹.

3.2.3. Tratamentos da Manipueira

O tratamento mais comum utilizado para a manipueira consiste na disposição do efluente por tempo indeterminado em valas de deposição, apresentando pouca ou nenhuma remoção da carga orgânica (Fernandes Jr., 2000). Oliveira (2003) destaca, ainda, que dessa forma estes resíduos tendem a percolar alcançando lençóis freáticos, contaminando aquíferos e ainda produzindo odor desagradável e problemas com insetos e vetores.

Esse problema agrava-se em virtude das farinheiras e fecularias do país geralmente se encontrarem localizadas de forma concentrada, devido principalmente às características edafo-climáticas (Fernandes Jr, 2000). Exemplos são as indústrias de polvilho azedo, que se

concentravam às centenas em dois municípios de Minas Gerais (Divinópolis e Pouso Alegre), também em Paranavai, município paranaense que reunia 150 indústrias de farinha, de porte diverso, e também várias fecularias (Cereda, 2000) e o Vale do Ivinhema, em Mato Grosso do Sul.

Na região do agreste do Estado de Alagoas, composto por 14 municípios que compõem o Arranjo Produtivo da Mandioca, existem 500 agroindústrias para fabricação de farinha, conhecidas como “casas de farinha”, e praticamente a totalidade da manipueira produzida durante a fabricação é depositada em cisternas ou diretamente no solo, nas proximidades das próprias unidades de produção (Santiago *et al.*, 2005). Em Vitória da Conquista - BA, nos bairros de Simão e Campinhos, as farinheiras localizadas próximas, tornaram a região insalubre pelo despejo abundante da manipueira nos locais adjacentes às moradias, afetando inclusive o Rio Santa Rita, que atravessa estes bairros (Carvalho *et al.*, 2005).

O resíduo combinado de fibras com manipueira é dispensado de forma peculiar numa região de concentração de fecularias na região sul do país, consistindo de tanques construídos com bambu internamente revestidos com panos de algodão possibilitando a drenagem do efluente líquido que é conduzido para grandes áreas de terras nas vizinhanças das fábricas. O sacrifício de terras produtivas é evidente e a contaminação dos lençóis freáticos não aflorados, previsível (Wosiacki & Cereda, 2002).

Nas fecularias modernas, o tratamento convencional existente inclui o uso de lagoas aeradas, de decantação e de polimento para, após o tratamento, o efluente ser conduzido aos riachos e rios nas redondezas. Este tratamento, além de insuficiente para reduzir o potencial tóxico e poluente da manipueira compreende, em termos de investimento, a construção das lagoas e o maquinário de oxigenação do líquido como também o sacrifício de áreas de terras produtivas e o treinamento de pessoal (Wosiacki & Cereda, 2002). No oeste do Estado do Paraná, é muito comum o uso das lagoas de estabilização para o tratamento da manipueira. Há um sistema convencional composto por separador de cascas, decantador primário, caixa ou lagoa de neutralização, lagoas anaeróbias, lagoas de aeração mecânica, lagoas facultativas e, opcionalmente, lagoas de polimento; este sistema necessita de operação cuidadosa e atenção constante, além de demandar elevado consumo de energia no sistema de aeração, elevando consideravelmente seu custo. Outro sistema utilizado é composto de lagoa de sedimentação, lagoas anaeróbias, lagoas facultativas e, opcionalmente, lagoas de polimento. Tais tipos de sistemas adotados demandam grandes áreas, necessitam de condições topográficas adequadas,

e ainda há a possibilidade de contaminação do lençol freático e emissão de odores (Feiden, 2000).

Nas lagoas de sedimentação o TDH influencia fortemente. Parizotto (1999) relatou eficiências de remoção de DBO de 17% para um TDH de 2,5 dias, 64% para um TRH de 4 dias e 95% para um TRH de 13 dias. Ainda, observa-se que nos períodos de inverno, coincidindo com o período de safra e esmagamento, ocorre uma queda na eficiência desses sistemas (Pontello *et al.*, 2005). Sem mencionar nas inúmeras dificuldades que são enfrentadas nas fases iniciais de implantação (Feiden, 2000).

Feiden (2000) ainda menciona que sistemas de lagoas com sistemas de correção de acidez e lagoas aeradas mecanicamente foram utilizadas durante um certo período, mas sua relação custo/benefício não foi favorável. Campos *et al* (2006) alcançaram eficiências de remoção de 96,3% de DQO e 96,4% de DBO, tratando manipueira de fecularia, no Estado do Paraná, utilizando um sistema de tratamento composto por sete lagoas de estabilização, dentre as quais três são anaeróbias seguidas de quatro lagoas facultativas. O TDH adotado no sistema foi de 30 dias.

Também, Pontello *et al.* (2005) avaliaram o uso de cobertura plástica em lagoa anaeróbia tratando o efluente de fecularia. Sua conclusão foi que a cobertura auxilia na manutenção da temperatura. A remoção de DQO foi em média 49% para a lagoa coberta, enquanto o mesmo sistema descoberto removeu 34% de DQO.

No Estado de Mato Grosso do Sul geralmente ocorre a acumulação da água de lavagem da mandioca e da manipueira (separadamente), em séries de lagoas de decantação. Estes efluentes são posteriormente usados para a irrigação da cultura da mandioca ou, simplesmente, tem seu volume reduzido pela evaporação e eventual infiltração, o que pode vir a causar, assim como nas demais regiões, a contaminação do lençol freático, além do mau odor que exala das lagoas (Cereda, 2000).

O Brasil não o único país que apresenta este quadro. A China rejeita toda a manipueira em lagoas mal dimensionadas. O problema neste país é ainda mais importante em razão da grande quantidade de água utilizada no processo, que atinge 45 m³ por tonelada de fécula, ou seja mais do que o dobro dos valores atingidos no Brasil ou na Tailândia (Vilpoux, 2003).

No Vietnã, praticamente todas as indústrias de processamento de mandioca, utilizam lagoas de estabilização como sistemas de tratamento. Algumas indústrias utilizam séries de oito a doze lagoas de estabilização, dentre anaeróbias e facultativas, sendo que, mesmo com tais sistemas, a qualidade do efluente final não atinge os padrões de lançamentos do país, provavelmente em função de implantação e manutenção inadequados, e falta de conhecimento

especializado. As pequenas indústrias lançam seus efluentes nas redes de tratamento de esgotos das cidades, ou dispõem a manuseira em lagoas de decantação, não impermeabilizadas. Em algumas províncias, as pequenas fábricas lançam seus efluentes em rios e lagos próximos, sem nenhum pré-tratamento (Mai, 2006).

Na Tailândia, também a maior parte das indústrias de fécula utiliza lagoas de decantação. No entanto, assim como no Brasil, têm sido realizados trabalhos que visam o aproveitamento de biogás. Em função disso, na Tailândia, em torno de 4 fecularias, 3 delas multinacionais, já instalaram tratamento com recuperação de biogás (Vilpoux, 2003).

3.3. Digestão anaeróbia

Existem diversos estudos que avaliam a aplicação da tecnologia anaeróbia para o tratamento de efluentes de agroindústrias em escala de laboratório e escala piloto. Após a crise energética do início dos anos 70, os processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias emergiram como principal alternativa em potencial como substituto dos sistemas aeróbios (Foresti, 1990 citado por Koetz *et al.*, 1995), por apresentarem diversas vantagens como baixo custo de implantação, manutenção e operação; redução do volume dos resíduos, sua estabilização e possibilidade de uso para o condicionamento de solos; poucos requerimentos nutricionais; possibilidade de aplicação de elevadas cargas orgânicas; degradação de certos compostos tóxicos (tais como compostos halogenados e azóicos recalcitrantes à degradação aeróbia), habilidade em preservar a atividade do lodo por longos períodos sob ausência de alimentação; baixo ou nenhum gasto de energia e a recuperação do biogás produzido na forma de metano (Chernicharo, 1997; Coraucci Filho *et al.*, 2001; Lettinga, 1995; Andrade Neto & Campos, 1999; Stroot *et al.*, 2001; Vazoller, 1999).

Dentre as indústrias que utilizam este processo em escala real, destacam-se: abatedouros e frigoríficos, produção de álcool, processamento de batatas, cervejarias, produção de amido, processamento de café, curtumes, produção de fermento, processamento de frutas, laticínios, produção de refrigerantes, processamento de peixes, produção de açúcar, produção de vinho, processamento de vegetais (Chernicharo, 1997).

A digestão anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em compostos mais simples, como metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas. É um processo complexo envolvendo um

consórcio de microrganismos que atuam de forma simbiótica onde o produto de um grupo é substrato de outro (Lettinga *et al.*, 1998).

O processo da digestão anaeróbia é composto por várias reações promovidas por bactérias específicas, e podem-se distinguir basicamente quatro etapas diferentes no processo global de conversão, que estão apresentadas na seqüência, baseadas em Chernicharo (1997), Foresti *et al.* (1999) e Lettinga *et al.*, (1998).

Hidrólise

Esta primeira etapa do processo de digestão anaeróbia consiste na ação de bactérias fermentativas, denominadas hidrolíticas, que, por não serem capazes de assimilar os materiais complexos (polímeros), excretam enzimas extracelulares (exoenzimas), que irão atuar na degradação destes compostos até se tornarem compostos mais simples (moléculas menores), que podem atravessar a parede celular das bactérias. A hidrólise de polímeros geralmente ocorre de forma lenta, sendo afetadas por vários fatores, como temperatura, tempo de detenção hidráulica, composição do substrato, pH, entre outros. Na digestão de substratos complexos, a hidrólise é considerada a etapa limitante, em função da disponibilidade e estrutura do substrato em questão.

Acidogênese

Os produtos solúveis provenientes da hidrólise são absorvidos pelas células de bactérias fermentativas e metabolizados para compostos mais simples, e são excretados. Os produtos formados são ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia, sulfeto de hidrogênio, além de novas células. Este processo é realizado por um grupo diversificado de bactérias, das quais a maioria é anaeróbia estrita. Os ácidos graxos de baixo peso molecular são denominados ácidos voláteis porque podem ser destilados à pressão atmosférica. É a partir deles que a maior parte do metano é produzida, e é por causa deles que esta etapa é chamada acidogênese.

Lettinga *et al.* (1998) explicam que os açúcares são fermentados a ácidos e prótons, os quais geram ATP (adenosina tri-fosfato, molécula que armazena a energia nos sistemas biológicos) para as bactérias fermentativas. Há duas maneiras pelas quais as bactérias fermentativas consomem os prótons liberados durante a fermentação: elas podem usar seus próprios produtos como aceptores de prótons (por exemplo, o etanol), ou elas podem converter os prótons em hidrogênio molecular como na eq. (3.4), por exemplo, por meio das enzimas hidrogenase.



Nesse ultimo caso, principalmente acetato será formado como produto final, ao invés de etanol, propionato, lactato ou butirato como capturadores de elétrons. A remoção de H₂ pelos microrganismos metanogênicos, e também por bactérias desnitrificantes e redutoras de sulfato, possibilitam as bactérias fermentativas a gerar produtos finais que estejam mais oxidados, os quais geram mais energia (ATP) às bactérias fermentativas.

De fato, os açúcares são convertidos a uma mistura de butirato, acetato, propionato, etanol, CO₂ e H₂ em um reator acidogênico (no caso de reatores de fases separadas), enquanto em um reator estável de fase única, acetato, H₂ e CO₂ são os produtos principais das bactérias acidogênicas (Lettinga *et al.*, 1998). Segundo Zoetemeyer *et al.* (1982), nesta fase, a perda de DQO na forma de gás é restrita a menos de 10%.

Acetogênese

As bactérias acetogênicas convertem os produtos da acidogênese em acetato, hidrogênio e gás carbônico, que consistem em substrato para os microrganismos metanogênicos. Elas fazem parte de um grupo metabólico intermediário. A Tabela 3.3 apresenta algumas das principais reações acetogênicas. A variação de energia livre padrão é tabelada sob condições-padrão (pH igual a 7 e pressão de 1 atm, temperatura de 25 °C), quando seu valor é negativo, a equação é considerada termodinamicamente favorável. Todos os compostos presentes na solução aquosa apresentam uma atividade de 1 mol.kg⁻¹.

TABELA 3.3 - Algumas das principais reações acetogênicas.

Processo	Equação	ΔG_0 (kJ.mol ⁻¹)
Lactato a acetato	$CH_3CHOHCOO^- + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$	-4,2
Etanol a acetato	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+9,6
Butirato a acetato	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48,1
Propionato a acetato	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2$	+76,1
Bicarbonato a acetato	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-104,6

Fonte: adaptado de Chernicharo (1997); Foresti *et al.* (1999) e Lettinga *et al.* (1998).

Observando a variação de energia livre padrão, nota-se que as reações do etanol, butirato e propionato não são termodinamicamente favoráveis de ocorrer, no entanto, as reações podem se deslocar para a direita, caso a concentração de hidrogênio seja reduzida, pelas reações que removem de H₂ do meio. Em um digestor metanogênico operando apropriadamente, a pressão parcial de hidrogênio não excede 10⁻⁴ atm, sendo que usualmente esta encontra-se em 10⁻⁶ atm. Nestas condições de baixa pressão parcial de hidrogênio, passa a ocorrer, então, a degradação de propionato, butirato e etanol. Essas baixas pressões parciais

de hidrogênio só podem ser mantidas se o hidrogênio formado for rapidamente removido pelas bactérias consumidoras de hidrogênio (ou seja, os microrganismos que produzem metano conforme Tabela 3.4; as redutoras de sulfato e desnitrificantes, e a conversão de bicarbonato a acetato e a metano).

Metanogênese

Esta consiste na etapa final da digestão anaeróbia de compostos orgânicos em metano e gás carbônico, realizada pelas arqueas metanogênicas, as quais são estritamente anaeróbias e dependem do substrato fornecido pelas acidogênicas, configurando, portanto uma interação comensal. Estes microrganismos utilizam apenas um limitado número de substratos, que compreendem ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. As arqueas metanogênicas são divididas em dois grupos principais, em função da sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, um grupo que forma metano a partir de ácido acético ou metanol, outro grupo que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono.

Embora apenas poucas espécies de metanogênicas sejam capazes de formar metano a partir do acetato, estas são normalmente os microrganismos predominantes na digestão anaeróbia. São responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano, a partir do grupo metil do ácido acético. Pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (*Methanothrix*).

Por outro lado, praticamente todas as espécies conhecidas de arqueas metanogênicas são capazes de produzir metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Os gêneros mais freqüentemente isolados em reatores anaeróbios são: *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter* (Chernicharo, 1997). A reação que ocorre a partir do hidrogênio é quatro vezes mais energética que a partir do acetato, no entanto, essa via de formação é responsável por apenas 30% do metano formado. A Tabela 3.4 apresenta algumas reações metanogênicas, e a Figura 3.5 resume o processo de digestão anaeróbia, através de um fluxograma.

TABELA 3.4 - Algumas reações metanogênicas.

Processo	Equação	ΔG_0 (kJ.mol ⁻¹)
Acetato a metano	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow HCO_3^- + CH_4$	-31,0
Bicarbonato a metano	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6
Metanol a metano	$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$	-312
Formato a metano	$4HCOO^- + 2H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2HCO_3^-$	-32,9

Fonte: Lettinga *et al.* (1998).

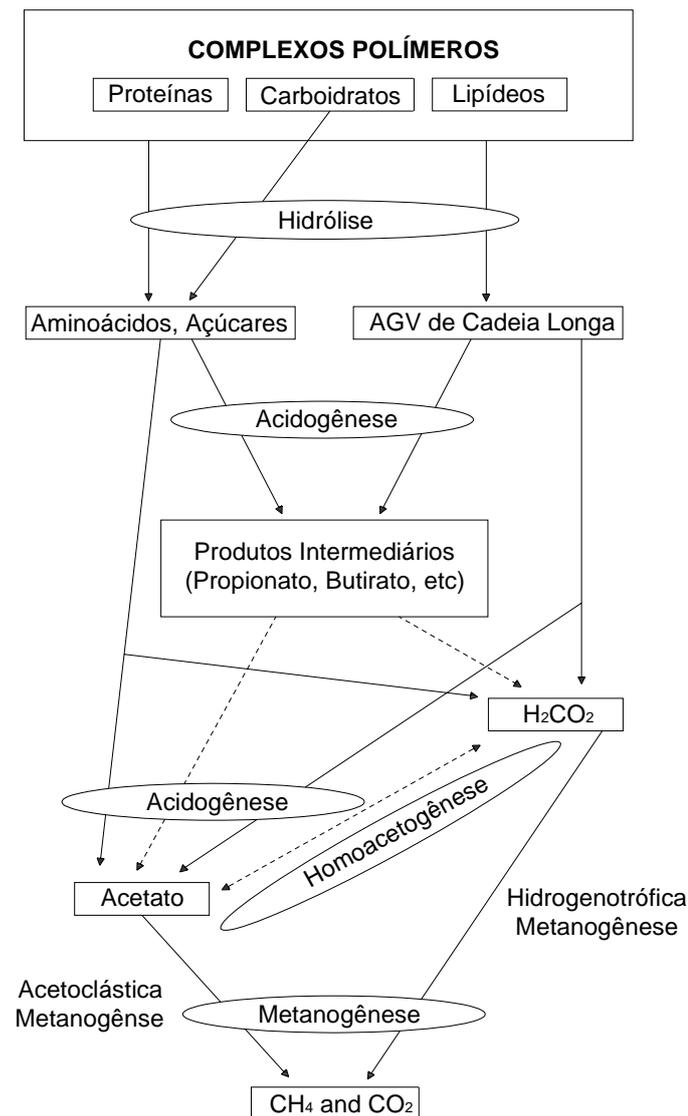


FIGURA 3.5 - Fluxograma do processo de digestão anaeróbia.
Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

Nos processos anaeróbios, a formação de metano é altamente desejável, uma vez que a matéria orgânica, geralmente medida como DQO, é efetivamente removida da fase líquida, pois o metano apresenta baixa solubilidade na água (Foresti *et al.*, 1999). A formação de metano não completa o ciclo do carbono, a menos que este seja oxidado a dióxido de carbono, biologicamente ou por combustão, de forma a se tornar disponível para a reciclagem através da fotossíntese (Chernicharo, 1997).

Nos sistemas biológicos de tratamento de esgotos, usualmente ocorrem mecanismos não biológicos de remoção de DQO solúvel, através de sua incorporação no lodo ou na fração particulada perdida com o efluente. São dois mecanismos que contribuem para que isso ocorra: precipitação, que geralmente é resultado de mudanças de pH ou adição de compostos

alcalinos a base de cálcio, para controle de pH, e os precipitados podem incorporar o lodo ou serem levados para fora do sistema, juntamente com a DQO efluente; e o outro mecanismo é a adsorção, que constitui uma reação onde a DQO solúvel é adsorvida na superfície das partículas de biomassa presentes no sistema, sendo que o exemplo mais importante é a adsorção de gordura no lodo bacteriano (Chernicharo, 1997).

3.3.1. Configuração de reatores

As configurações dos reatores têm por base primária as características hidráulicas (fluxo e mistura) no seu interior, para promover a mistura adequada que proporcione um contato esgoto-biomassa apropriado. Como os microrganismos são essenciais para que ocorram as reações, é importante que, além da existência de um ambiente favorável no interior dos reatores, o substrato seja colocado em contato com a biomassa para promover a sua degradação (Kato *et al.*, 1999; Moraes, 2005). As diversas configurações existentes foram desenvolvidas buscando a melhoria desses aspectos resultando em um melhor desempenho na remoção dos constituintes do esgoto (Moraes, 2005). A classificação dos reatores em função de suas características hidráulicas é apresentada na Tabela 3.5.

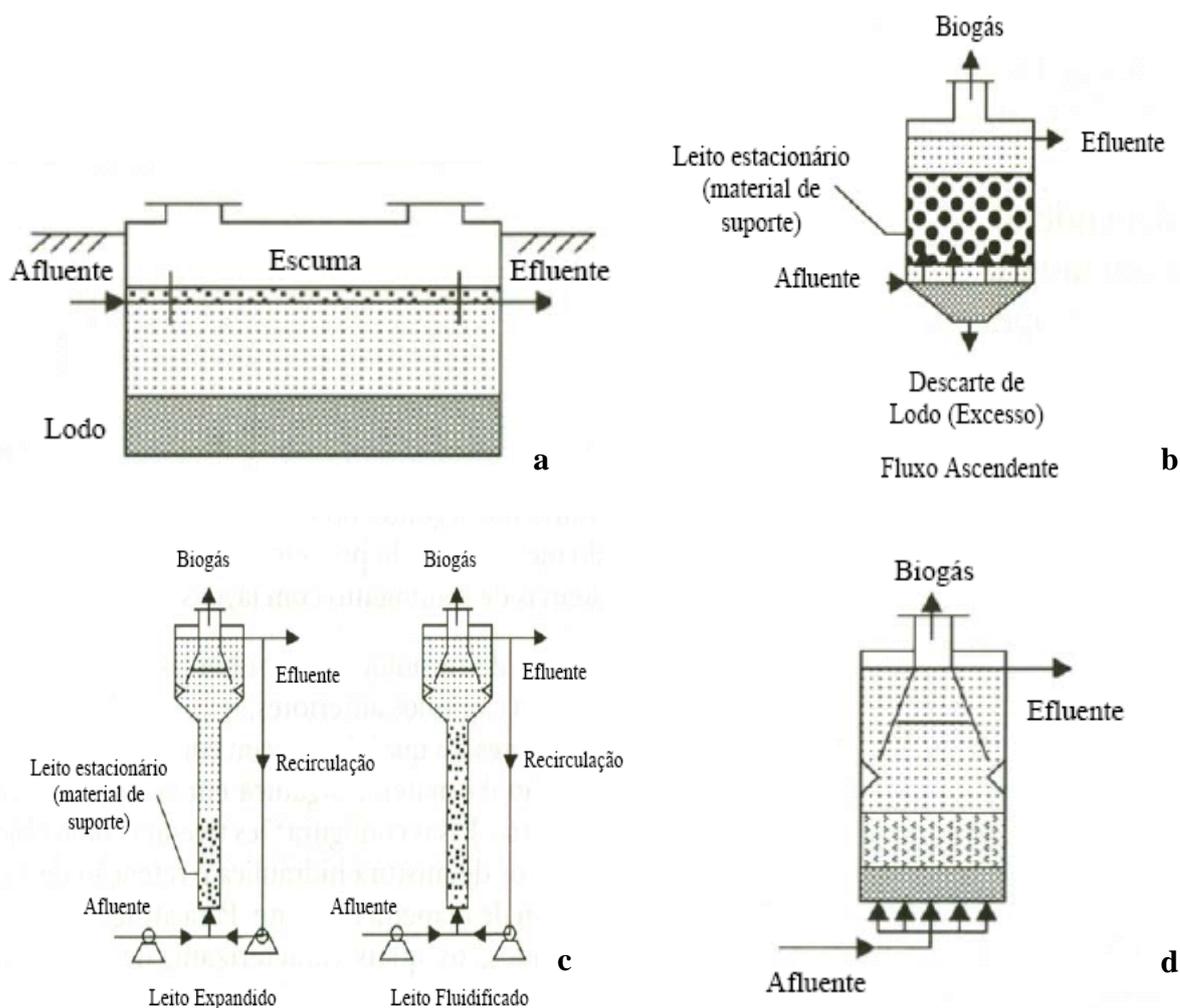
TABELA 3.5 - Tipos básicos de reatores, em função da hidráulica.

Tipo de reator	Fluxo	Mistura	Características
Batelada	Descontínuo ou intermitente	Completa	Reator preenchido com esgoto no início e esvaziado ao final do tratamento, repetindo-se a operação com nova batelada. O conteúdo no interior do reator é misturado completamente, permitindo um bom contato esgoto-biomassa.
Pistão ou tubular	Contínuo	Tubular	O esgoto entra e passa por meio de um tanque longo e estreito, com as partículas líquidas saindo na mesma seqüência da entrada. Não ocorre mistura no sentido longitudinal e com pouca ou nenhuma dispersão transversal. As concentrações dos constituintes dos esgotos diminuem da entrada para a saída do tanque longitudinal.
Mistura completa	Contínuo	Completa	Tão logo o esgoto entre no reator, as partículas líquidas são imediatamente dispersadas no interior, ocorrendo mistura completa (homogeneização). As concentrações são praticamente iguais em todo o reator, as mesmas do efluente.
Arbitrário	Contínuo	Mista	Características intermediárias entre as do reator tubular e as do reator de mistura completa. Na prática, não há reatores com mistura completa ou tubular, existe uma aproximação para um ou outro, por isso são denominados ideais.

Fonte: Kato *et al.* (1999).

Diversos tipos de configurações de reatores anaeróbios têm sido empregados de forma a otimizar o processo. Exemplos significativos são os reatores com manto de lodo de fluxo

ascendente (UASB), filtros de fluxo ascendente e descendente, tambores rotatórios, biodiscos, leitos fluidizados ou expandidos, ascendentes ou descendentes, entre outros (Tessele *et al.*, 2000; Wiegant & Lettinga, 1985). Na Figura 3.6 são apresentadas as configurações de alguns reatores utilizados.



Legenda: a) Fossa séptica; b) Filtro anaeróbio; c) Reator de leito expandido ou fluidificado; d) Reator UASB.

FIGURA 3.6 - Exemplos de configuração de reatores.

Fonte: Adaptado de Kato *et al.* (1999).

Os modernos reatores de alta taxa, nos quais o TDH está dissociado do tempo de retenção dos sólidos, permitiram a ampla aceitação mundial da tecnologia anaeróbia como alternativa viável para sistemas de tratamento de águas residuárias (Lier *et al.*, 2001).

Reator UASB

O reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors – Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo) foi desenvolvido pelo Prof. Gatze Lettinga e colaboradores da Universidade de Wageningen, na Holanda, tendo sido amplamente utilizado para o tratamento de efluentes industriais de alta concentração, mostrando excelente desempenho

(Casseb, 1996; Lettinga *et al.*, 1980). O uso da tecnologia anaeróbia no país vem se consolidando desde a década de oitenta, e pode ser verificado pelo expressivo número de estações de tratamento de esgotos (ETEs) com reatores UASB em vários Estados (Kato & Florencio, 2001).

O reator anaeróbio de fluxo ascendente, com manta de lodo, consiste basicamente de um tanque Imhoff de fluxo vertical, apresentando câmaras de sedimentação e digestão anaeróbia, sobrepostas (Aisse, 2000). O processo, no qual a biomassa tem um crescimento disperso, consiste em um fluxo ascendente de esgoto através de um leito de lodo de elevada atividade (Aisse, 2000; Chernicharo, 1997). A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação (leito e manta de lodo), sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás (Chernicharo, 1997). O separador de fases (gases e sólidos) constitui um acessório essencial para o reator UASB, onde as partículas de lodo dispersas são retidas suficientemente bem, e retornam à câmara de digestão provocando, em contra corrente com o fluxo ascendente, uma mistura bem uniforme (Aisse, 2000; Lettinga, 1995). Esse mecanismo permite a retenção de lodo, o acúmulo de massa de sólidos na zona de digestão e a saída de um efluente clarificado. As bolhas de gás formadas na zona de digestão sobem, e, para que elas se dirijam para os pontos de recolhimento de gás e não passem para a zona de sedimentação, onde causariam perturbações, são colocados defletores que encaminham o seu fluxo (Casseb, 1996). A Figura 3.7 mostra o esquema de um reator UASB.

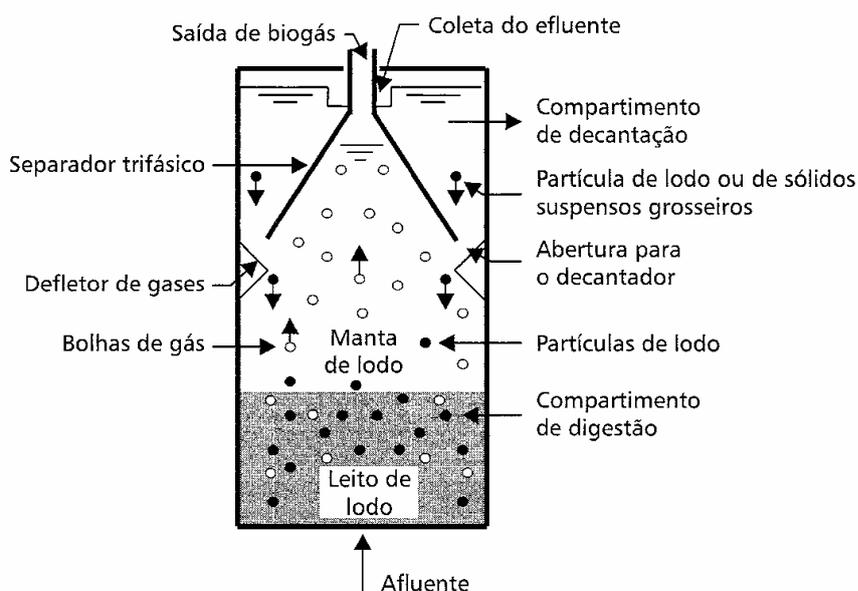


FIGURA 3.7 - Estrutura básica de um reator UASB.
Fonte: Chernicharo (1997).

O desenvolvimento do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) (Lettinga *et al.*, 1980) combinou vantagens, as quais possibilitaram a sua utilização para uma grande variedade de águas residuárias e, conseqüentemente, adoção em larga escala (Oliveira & Foresti, 2004). Pesquisas anteriores mostraram que os reatores UASB podem tratar efetivamente efluente de amido de mandioca após a remoção de sólidos suspensos e com controle de pH (Annachhatre & Amatya, 2000, Annachhatre & Amornkaew, 2001; Mai, 2006).

Reator tubular ou pistão (*plugflow*)

O fluxo pistão ideal é aquele no qual cada elemento do fluido deixa o tanque na ordem em que entrou, e, portanto, cada elemento é exposto ao tratamento pelo mesmo período de tempo (TDH). A Figura 3.8 apresenta um esquema de um reator tubular (Von Sperling, 1996).



FIGURA 3.8 - Reator tubular ou pistão.
Fonte: Adaptado de Kato *et al.* (1999).

Todavia, em termos reais, os reatores existentes na prática não se comportam exatamente como os modelos ideais do fluxo pistão (Von Sperling, 1996). O modelo de fluxo que pode ser usado na prática para descrever as condições de fluxo na maioria dos reatores é o fluxo disperso, um caso não ideal, caracterizado por um número de dispersão que, conforme o valor, se aproxima dos tipos de fluxo ideais, como o fluxo pistão ou o de mistura completa (Kellner & Pires, 1998; Von Sperling, 1996).

Em um estudo realizado por Colin *et al.* (2006) para tratar a manipueira de feccularia, foi utilizado um reator de fluxo horizontal e leito fixo com as dimensões de 54 cm de comprimento 12 cm de largura e 20 cm de altura. Ao analisar o fluxo do reator utilizando traçador (cloreto de lítio), concluiu-se que o padrão de fluxo seguido pelo reator foi intermediário entre o fluxo pistão, e o fluxo de mistura completa.

Os reatores anaeróbios com alimentação e fluxo horizontal no interior do reator são tipicamente representados pelas lagoas anaeróbias e reatores de chicana na forma de canais ou canaletas estreitos e longos, e tem a finalidade de promover a sedimentação de sólidos suspensos do efluente, no fundo, onde ocorre parte da digestão anaeróbia (Kato *et al.*, 1999).

Segundo Cuzin *et al.* (1992), o fluxo horizontal favorece, além da imobilização de sólidos, a separação de fases no reator.

Reatores de leito fixo

Em alguns reatores também são adotados sistemas de leito fixo ou sistemas biomassa-suporte aplicados ao tratamento de efluentes líquidos, que dependem de populações mistas de microrganismos, predominantemente bactérias que são imobilizadas em ou com suportes inertes e formam biofilmes ou agregados de biomassa (Tessele *et al.*, 2000).

Um reator bastante conhecido, com crescimento bacteriano aderido em leito fixo, são os filtros anaeróbios, caracterizados pela presença de um material de empacotamento estacionário, no qual os sólidos biológicos podem aderir, ou ficar retidos nos interstícios, e irão degradar o substrato contido no fluxo de efluente. Embora biomassa se solte esporadicamente, o tempo médio de residência é usualmente superior a 20 dias (Chernicharo, 1997).

Estudos anteriores mostraram que o tipo de suporte usado e suas características físicas como tamanho, porosidade e área superficial, influenciam na eficiência dos reatores anaeróbios (Anderson *et al.*, 1994; Cobb & Hill, 1989; Hill & Bolte, 1991). O tipo de meio que aparenta ser o mais efetivo para reatores anaeróbios geralmente possuem alta porosidade e relação área/volume (Vartak *et al.*, 1997).

Chua *et al.*, (1997) afirmam que reatores anaeróbios de filme fixo têm sido a opção mais fácil para tratar resíduos, além de suportar melhor a 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.

3.3.2. Parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia

Para um bom desempenho da digestão anaeróbia, é imprescindível que os compostos orgânicos sejam convertidos em precursores imediatos de metano, ou seja, acetato e hidrogênio (Foresti *et al.*, 1999). Os produtos resultantes das bactérias acetogênicas são substratos essenciais para que as arqueas metanogênicas possam produzir principalmente metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (Lettinga *et al.*, 1998).

Quando o reator se encontra estável, funcionando de forma adequada, e as condições ambientais no interior do sistema são favoráveis, os microrganismos metanogênicos presentes utilizam os ácidos intermediários tão rapidamente quanto estes são formados. Como resultado, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade

naturalmente presente no meio, o pH permanece numa faixa favorável às arqueas metanogênicas e o sistema anaeróbio é considerado em equilíbrio. Por outro lado, quando ocorre a formação de AGV e a alcalinidade é consumida rapidamente, os ácidos livres, não neutralizados, provocam a queda do pH, e ocorre uma queda na capacidade tampão do sistema (Lettinga, 1995). Esta situação é normalmente referenciada como a de um reator azedo.

No caso da digestão anaeróbia de efluentes de rápida acidificação, tema da presente dissertação, vale descrever alguns dos fatores que influenciam na estabilidade do sistema, e atuam como indicadores do seu funcionamento, e que serão largamente discutidos nos itens resultados e discussão.

pH

O pH é resultado de diversos equilíbrios químicos que se estabelecem no reator ou que são impostos pela adição externa de substâncias alcalinas (Craveiro, 1994). Ele está intimamente relacionado com a alcalinidade e os AGV, que também são fatores igualmente importantes para o controle e a operação adequada dos processos anaeróbios (Chernicharo, 1997).

O efeito do pH sobre o processo se manifesta de duas formas principais: diretamente, afetando por exemplo, a atividade de enzimas, pela alteração de suas estruturas protéicas, resultado de mudanças no pH; e indiretamente, afetando a toxicidade de compostos como por exemplo AGV, amônia e metais pesados, a disponibilidade de nutrientes, de CO₂, entre outros (Lettinga *et al.*, 1998).

As arqueas metanogênicas são consideradas sensíveis ao pH, isto é, o crescimento ótimo ocorre em faixa relativamente estreita de pH. Para Speece (1996), o reator deve ser operado em pH entre 6,5 e 8,2, e em determinadas condições é possível a operação satisfatória do reator em pH de até 6. Van Haandel & Lettinga (1994) mencionam que se o pH for inferior a 6,3 ou superior a 7,8, a taxa de metanogênese diminui rapidamente. Chernicharo (1997) afirma que o pH ótimo depende do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão, como também do tipo de substrato, sendo que para o acetato como substrato, a faixa ótima de pH para a degradação ocorre entre 6,5 e 7,1, e para o propionato, a faixa se encontra entre 7,2 e 7,5.

Um dos principais problemas de estabilidade do processo de digestão anaeróbia é a queda dos valores de pH (Sampaio, 1996). O fato das bactérias produtoras de ácidos serem muito menos sensíveis ao pH que as arqueas metanogênicas é particularmente importante, uma vez que as bactérias acidogênicas podem ainda se mostrar bastante ativas, mesmo para

valores de pH tão baixos quanto 4,5, embora o crescimento ótimo esteja na faixa de pH entre 5,0 e 6,0. Na prática isso significa que a produção de ácidos em um reator pode continuar livremente, apesar da produção de metano ter sido praticamente interrompida devido aos baixos valores de pH. Como resultado, ter-se-á o azedamento do conteúdo do reator (Chernicharo, 1997; Van Haandel & Lettinga, 1994). Dessa forma, o controle de pH objetiva principalmente a eliminação do risco de inibição das arqueas metanogênicas pelos baixos valores de pH, evitando assim a falha do processo.

Alcalinidade

Alcalinidade é a capacidade que um sistema 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 de tamponamento. Pode-se dizer que a basicidade é um fator de intensidade (afeta o pH) e alcalinidade é um fator de capacidade.

De acordo com Chernicharo (1997) a interação da alcalinidade com os AGV durante a digestão anaeróbia fundamenta-se na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados no processo e também em tamponar o pH na eventualidade de acumulação dos mesmos.

Uma solução tampão é uma solução que sofre apenas pequena variação de pH quando a ela são adicionados íons H^+ ou OH^- . É uma solução que contém um ácido fraco e o sal correspondente a esse ácido; ou uma base fraca e o sal correspondente a essa base, em concentrações aproximadamente iguais (Russell, 1981).

Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5 a capacidade de tamponamento do sistema anaeróbio é quase que completamente dependente do sistema gás carbônico/alcalinidade, o qual, em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico, tende a regular a concentração do íon hidrogênio, como nas eq. (3.5) e (3.6) (Lettinga *et al.*, 1998):



As espécies de H_2CO_3 possuem um equilíbrio muito limitado (instável) (Liedl *et al.*, 1997; Wight & Boldyrev, 1995). A quantidade de ácido carbônico em solução encontra-se diretamente relacionada com a quantidade de CO_2 na fase gasosa, uma vez que um equilíbrio se estabelece entre as quantidades de CO_2 na fase líquida e na fase gasosa. A parcela de CO_2

dissolvida na fase líquida pode ser estabelecida de acordo com a Lei de Henry na eq. (3.7) (Chernicharo, 1997).

$$[CO_2] = K_H \cdot P_{CO_2} \quad (3.7)$$

onde:

$[CO_2]$ = concentração de saturação do CO_2 em água (mol);

K_H = constante da Lei de Henry relativa ao equilíbrio CO_2 -água ($mol \cdot atm^{-1} \cdot L^{-1}$);

P_{CO_2} = pressão parcial de CO_2 (atm).

A relação entre alcalinidade e pH é dada então pela eq. (3.8) (LETTINGA *et al.*, 1998):

$$pH = pK_1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad (3.8)$$

onde:

$pK_1 = \log (1/K_1)$;

K_1 = constante de ionização aparente ($4,45 \times 10^{-7}$, a $25^\circ C$), que se relaciona com todo o CO_2 dissolvido no líquido.

$$[H_2CO_3^*] = [CO_2] + [H_2CO_3] \cong [\sim CO_{2(liq)}] \quad (3.9)$$

Dessa forma, a parcela de $H_2CO_3^*$ conforme eq. (3.9) pode ser obtida conhecendo-se a pressão parcial de gás carbônico, de acordo com a eq. (3.7) (Chernicharo, 1997).

A distribuição do ácido carbônico e bicarbonato como uma função do sistema de pH é ilustrada na Figura 3.9. Para valores de pH menores que 5,0 o CO_2 existe na solução como uma mistura de gás com pequena concentração de ácido carbônico. O aumento do pH para valores próximos da neutralidade e acima, praticamente todo o CO_2/H_2CO_3 é convertido a bicarbonato e/ou carbonato. Como indicado pelo sistema químico os valores de pH na faixa de 4,5 e 6,8 inibiram a produção de carbonato e formou-se mais CO_2 (Snoeyink & Jenkins, 1980 citado por Taconi *et al.*, 2007).

Em $pH < 5$, a solução é aproximadamente 0,16% de $H_2CO_3^*$, e o restante é CO_2 . Em valores de pH iguais a 7,0 e superiores, menos que 10% do carbono inorgânico está sobre a forma de CO_2 dissolvido, enquanto que em pH de 6,5, essa fração fica em torno de 40% (Snoeyink & Jenkins, 1980 citado por Taconi *et al.*, 2007).

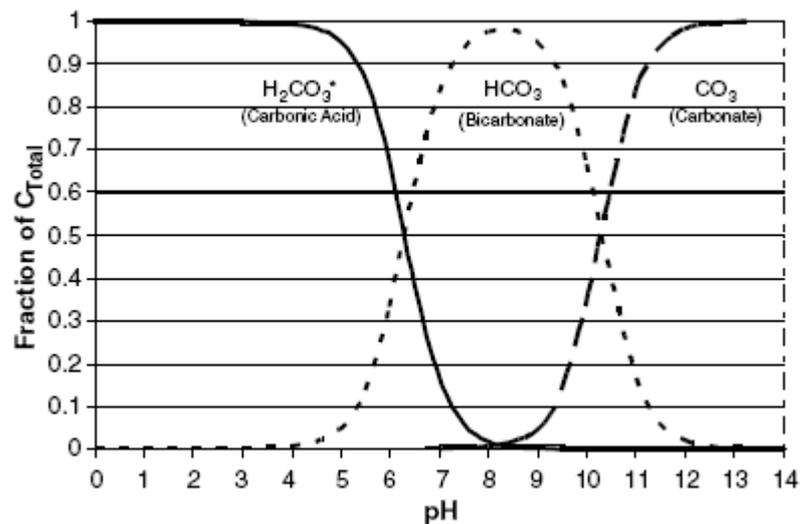
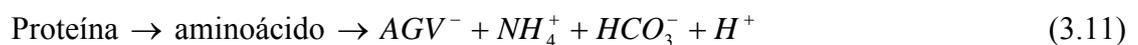
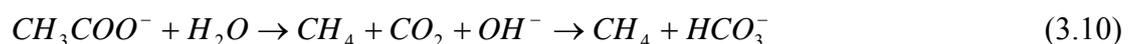


FIGURA 3.9 - Solubilidade e especiação do CO₂ em função do pH.
Fonte: Snoeyink & Jenkins (1980) citado por Taconi *et al.* (2007).

A fase líquida em um reator anaeróbio é exposta à uma fase gasosa e, em vários processos biológicos, a pressão parcial do CO₂ pode ser elevada (10 – 30%), e a concentração do CO₂ dissolvido também será relativamente alta e, conseqüentemente, a concentração de ácido carbônico. Uma vez que o efluente do reator é exposto ao ar, obviamente grande quantidade do CO₂ dissolvido irá se desprender da fase líquida, e o pH da solução irá aumentar. Este fato traz conseqüências para a solubilidade de cátions específicos presentes na solução, os quais formam carbonatos pouco solúveis, como o Ca²⁺ (Lettinga *et al.*, 1998).

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

Em reatores anaeróbios operados adequadamente, geralmente há formação de bicarbonato também por outros processos, como a reação de AGV para formação de metano, de acordo com a eq. (3.10), a produção de NH₄⁺ como resultado da conversão de proteínas e aminoácidos conforme a eq. (3.11), a produção de H₂S, a partir de sulfato, e a degradação de nitrato ou nitrito, via desnitrificação (Lettinga *et al.*, 1998).



A digestão de outros compostos orgânicos que não levam a um cátion como produto final não produzem alcalinidade. Tal fato ocorre, por exemplo, na degradação de carboidratos

e álcoois. Isto é particularmente importante devido à elevada síntese microbiana durante a degradação de carboidratos, podendo resultar na depressão da alcalinidade (Chernicharo, 1997). Segundo Lettinga *et al.* (1998), na digestão anaeróbia o pH é afetado principalmente pela concentração de bicarbonato, CO₂ e AGV.

A alcalinidade pode ser dividida em alcalinidade parcial, praticamente equivalente à alcalinidade bicarbonato (AP) e alcalinidade intermediária, praticamente equivalente à alcalinidade dos ácidos voláteis (AI). Na acidificação (formação de AGV) parte da alcalinidade bicarbonato será convertida em alcalinidade dos ácidos voláteis, porque os AGV são substancialmente mais fortes que os bicarbonatos (Chernicharo, 1997). A eq. (3.12), apresentada por Lettinga *et al.* (1998) mostra a reação geral entre bicarbonato e AGV.



Esta reação irá ocorrer até que todo o bicarbonato seja eliminado da solução e o AGV livre irá prevalecer no sistema, e conseqüentemente o pH irá decrescer. Adicionalmente, parte do CO₂ produzido e presente no biogás (10 a 60%) irá se dissolver na água abaixando levemente o pH. No entanto, esta queda no pH é muito menor que aquela provocada pelo AGV livre (Lettinga *et al.*, 1998).

A capacidade de tamponamento da AI ocorre na faixa de pH entre 3,75 e 5,75, sendo portanto de pouca importância na digestão anaeróbia. Dessa forma, deve-se prover a suplementação da AP perdida na reação com os AGV (Chernicharo, 1997).

Foresti (1994) citado por Chernicharo (1997) apresenta uma relação para se obter a alcalinidade bicarbonato a partir da alcalinidade total e da fração correspondente à alcalinidade dos ácidos voláteis, conforme a eq. (3.13):

$$AP = AL - 0,85 \cdot 0,83 \cdot AGV = AL - 0,71 \cdot AGV \quad (3.13)$$

onde:

AP = alcalinidade bicarbonato (como mgCaCO₃.L⁻¹);

AL = alcalinidade total (como mgCaCO₃.L⁻¹);

AGV = concentração de AGV (como mgCH₃COOH.L⁻¹);

0,85 = fator de correção que considera 85% de ionização dos ácidos até o ponto final da titulação;

0,83 = fator de conversão de ácido acético em alcalinidade.

Para Chernicharo (1997), no monitoramento de reatores anaeróbios a verificação sistemática da alcalinidade torna-se mais importante que a avaliação do pH, ressaltando que

devido à escala logarítmica do pH, pequenos decréscimos de pH implicam no consumo de elevada quantidade de alcalinidade, diminuindo a capacidade de tamponamento do meio.

Ripley *et al.* (1986) citado por Chernicharo (1997) estabeleceram uma metodologia para se determinar separadamente as parcelas de alcalinidade bicarbonato e de alcalinidade dos ácidos voláteis, procedendo-se a titulação da amostra em dois estágios: titulação até o pH 5,75 que fornece a AP; e a titulação até o pH 4,3, que fornece a AI.

Medidas de alcalinidade total irão refletir nos níveis de AGV e de bicarbonato. Quando ocorre instabilidade, o aumento nas concentrações de AGV irá causar queda nas concentrações de bicarbonato, resultando em valores constantes de AL (Jenkins *et al.*, 1991). Desta forma, o acompanhamento da AP torna-se uma ferramenta atraente para o monitoramento de reatores anaeróbios.

Um aspecto importante da determinação da alcalinidade em dois estágios refere-se ao significado da relação AI/AP. Ripley *et al.* (1986) citado por Chernicharo (1997) afirma que valores de AI/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. É possível que a estabilidade do processo ocorra para valores de AI/AP diferentes de 0,3, sendo prudente a verificação para cada caso em particular (Foresti, 1994 citado por Chernicharo, 1997).

De acordo com Van Haandel & Lettinga (1994) a questão mais importante em relação ao valor e à estabilidade do pH é se a alcalinidade do meio (alcalinidade afluente + alcalinidade gerada no processo) é suficiente para manter-se em níveis considerados seguros.

Vários produtos químicos podem ser utilizados para controlar o pH dos processos anaeróbios, dentre estes a cal hidratada (Ca(OH)_2), cal virgem (CaO), carbonato de sódio (Na_2CO_3), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de amônia (NH_4HCO_3), que podem ser diferenciados em dois grupos: os que fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente (NaOH , NaHCO_3 , NH_4HCO_3); e os que reagem com o gás carbônico para formar a alcalinidade bicarbonato (CaO , Ca(OH)_2 , NH_3) (Chernicharo, 1997).

Acidez volátil

Uma solução ácida é aquela na qual a concentração de íons hidrogênio é maior que a de íons hidróxido. Acidez elevada não significa pH baixo, mas elevada resistência em se elevar o pH quando uma base é introduzida.

A acidez volátil (AV) mede a concentração de radicais ácidos que a amostra possui e, assim, a sua resistência em permitir a elevação do pH, quando uma base é adicionada. A AV é utilizada como uma estimativa da quantidade de AGV presentes no reator (Feiden, 2001).

De acordo com Sampaio (1996) um dos primeiros sinais de desequilíbrio do processo é o aumento da concentração de AV, juntamente com o decréscimo da alcalinidade e do volume de gás produzido.

Chernicharo (1997) afirma que certos substratos, a exemplo dos AGV, podem inibir o processo de digestão anaeróbia quando se apresentam em elevadas concentrações. Labib *et al.* (1992) relatam que a oxidação do butirato pode ser completamente inibida quando os níveis de acetato no reator atingem valores acima de $5,0 \text{ gDQO.L}^{-1}$ ($\cong 4,7 \text{ g.L}^{-1}$). Fukuzaki *et al.* (1990) relatam que os inibidores do processo são os ácidos graxos na forma não neutralizada. Henze & Harremoes (1983) mencionam que em reatores estáveis, a concentração de ácidos graxos mantém-se na faixa de 100 a 300 mg.L^{-1} . É possível determinar o desempenho do reator calculando-se a relação Acidez Volátil/Alcalinidade (relação AV/AL) (Fernandes Jr., 1995; Salles Filho, 1985; Silva, 1977). Nesse caso, a faixa de 0,1 a 0,3 indica estabilidade, valores superiores a 0,4 indicam instabilidade e acima de 0,8 colapso total do reator. Feiden (2001) confirma que, quando a relação ultrapassar 0,5, já é indicativo de distúrbio ou sobrecarga do processo. Estes valores são semelhantes aos discutidos para a relação AI/AP.

Sampaio (1996) afirma que para a fase acidogênica da digestão anaeróbia, valores da relação AV/AL maiores de 1 são favoráveis, sendo que para valores menores que 1, a acidificação da matéria orgânica é pouco significativa.

3.4. Digestão anaeróbia da manipueira

Dada a composição da manipueira, constituída de açúcares solúveis de fácil fermentação (Damasceno *et al.*, 2000), ela se degrada rapidamente a ácidos orgânicos, fermentando tão rápido que pode ocasionar a acidificação de reatores, em função do acúmulo de AGV (Cereda *et al.*, 1990; Ribas & Barana, 2003).

Mai (2006) confirmou essa rápida acidificação através de um teste realizado com a manipueira armazenada em repouso à temperatura ambiente, no qual, observou que o pH, que inicialmente era de 5,9, atingiu o valor de 4,35 após 4 h de repouso, e 3,7 após 1 dia de repouso, assim permanecendo. Por outro lado, a concentração de AGV aumentou rapidamente de 34 para 119 mg.L^{-1} , após 4 h, e chegou a 500 mg.L^{-1} após 2 dias. A autora sugere que tais alterações se deveram às reações acidogênicas da glicose. Cabe ressaltar que as condições de pH atingidas indicam que não houve alcalinidade suficiente no meio para tamponar o sistema.

Em função dessas características, a instabilidade nos processos de digestão anaeróbia da manipueira já é conhecida (Fernandes Jr. & Cereda, 1990; Motta, 1985; Motta & Cereda, 1986; Takahashi & Cereda, 1986), o que não impossibilita a utilização desse processo. Mai (2006) procedeu testes de biodegradabilidade anaeróbia da manipueira bruta e pré-decantada (após 2 h de repouso). Os testes anaeróbios seguiram procedimentos similares ao teste de atividade metanogênica específica (AME). Os resultados indicaram que houve remoção média de 92% de DQO para a manipueira bruta, e 95% para aquela pré-decantada, com o menor tempo de duração dos testes entre 17 e 22 dias.

Cereda *et al.* (1986), 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, também verificou a instabilidade do processo e sugeriu a separação das fases acidogênica e metanogênica, como alternativa para tratamento desse resíduo.

Algumas pesquisas foram realizadas utilizando-se a separação de fases (Tabela 3.6). Lacerda (1991) estudou a cinética da fase metanogênica da digestão anaeróbia da manipueira de farinha para definir o melhor TDH. A COV variou entre 0,92 a 2,34 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, conforme os TDH aplicados (5, 4, 3 e 2 dias). A fase acidogênica foi operada em batelada e o pH foi mantido entre 5,5 e 6,0 com NaOH, e como inóculo, foi utilizado 10% da própria manipueira previamente fermentada, por microrganismos naturais do próprio resíduo. O efluente estabilizado foi utilizado como afluente da fase metanogênica, realizada em reator anaeróbio de leito fixo de (anéis de PVC), fluxo ascendente e contínuo. Nestas condições, através da cinética, o autor concluiu que o TDH da fase metanogênica mais eficiente foi de 3 dias, que apresentou redução de DQO de 80%, remoção de cianeto de 37,5%, produção de biogás de 0,68 L.g⁻¹DQO_{destruída} com 75,5% de metano.

Por outro lado, Fernandes Jr. (1995) estudou a cinética da fase acidogênica em reator anaeróbio de mistura completa e fluxo ascendente, tratando manipueira de farinha. Foi utilizado fluido ruminal como inóculo, e variou-se o TDH de 5 até 1 dia, com COV entre 3,3 a 3,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. O pH foi mantido entre 5,5 e 6,0 através da adição de NaOH, e temperatura a 35 °C. O autor considerou o TRH de 1 dia o mais adequado para a fase acidogênica, devido à maior velocidade específica de formação de AV para ácido acético e, ao maior percentual de conversão de DQO aplicada para ácidos orgânicos (57%). O TDH crítico calculado para a fase acidogênica foi de 0,8 dia. A remoção de DQO foi em média de 24%, atribuída à produção e liberação do biogás composto por CO₂ em concentrações de 70% a 30% (para TDH de 5 e 1 dias, respectivamente) e CH₄ com concentrações menores que 1%. Verificou-se

que houve um aumento de AV com o aumento do TDH. O efluente do reator foi deixado em repouso, por um período de 24 h à 35 °C, para verificar se ainda havia matéria orgânica residual a ser metabolizada à AGV, se observando pouca ou nenhuma diferença entre os valores de AV, considerando assim o metabolismo completo do substrato.

Na seqüência das pesquisas, Barana (1996) realizou estudo de carga de manipueira de farinha na fase metanogênica em filtro anaeróbio de fluxo ascendente. A fase ácida foi feita em batelada, sem adição de inóculo, apenas com a presença de bactérias presentes no próprio substrato, à temperatura e pressão ambiente, com pH mantido entre 5,5 e 6,0, até estabilização, através de adição de NaOH. O pH no afluente da fase metanogênica foi de 6,9. Constatou-se que, com TDH fixo em 3 dias e temperatura de 32 °C, o biodigestor metanogênico não apresentou sinais de instabilidade com cargas orgânicas de entrada de 0,3 a 8,48 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Não foram detectados AGV na análise cromatográfica do efluente dessa fase, indicando total conversão a gases. Houve maior taxa de redução de DQO de 88,8% e produção de metano de 0,69 L.g⁻¹DQO_{destruída}.d⁻¹ com uma carga de 2,25 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a máxima carga orgânica aplicada proporcionou uma redução de DQO de 55%, com produção de metano de 1 L.g⁻¹DQO_{destruída}.d⁻¹.

Também, Sampaio (1996) trabalhou com digestão anaeróbia de manipueira, proveniente de uma indústria de farinha e fécula, em biodigestor de duas fases. A fase acidogênica ocorreu em reator de mistura completa, com TDH de 1 dia, DQO de entrada de 3 a 6 g.L⁻¹ e pH do afluente entre 5,0 e 5,5 (através da adição de NaHCO₃). A fase metanogênica foi operada em reator do tipo híbrido, com 50% do volume preenchido com bambu, TRH de 4 dias e pH do afluente mantido entre 7,0 e 7,5 pela adição de NaOH. Ambos os reatores foram operados à temperatura ambiente. Na fase acidogênica, houve aumento de AV médio de 42% e a relação AV/AL média foi de 1,4. A redução de DQO foi em média de 32%, que segundo a autora, foi devido à formação e liberação de CO₂, por ação das bactérias fermentativas e acetogênicas, e produção de novas células bacterianas. A redução de cianeto livre foi em média 90%. Na fase metanogênica, se obteve redução média de DQO de 90%, remoção de cianeto livre em média 60% e a produção de metano foi em torno de 0,32 L.gDQO_{destruída}⁻¹.

De forma semelhante à Sampaio (1996), Barana (2000b) obteve eficiência de remoção de DQO média de 34% no reator acidogênico de fluxo ascendente e agitação intermitente, operado a 35 °C, com TDH de 1 dia, correção de pH para 5,5 a 6,0 (NaOH) e DQO aplicada de 18 a 54 gDQO.L⁻¹. O efluente apresentava pH entre 4,7 e 4,1, com acidez volátil elevada mesmo na presença de alcalinidade e era introduzido, em fluxo contínuo, no reator

metanogênico de fluxo ascendente e leito fixo (anéis de PVC), com TDH de 3 dias, avaliado com e sem correção de pH afluente, para 6,5 a 7,0. Com correção de pH, houve redução de DQO de até 85,61% e relação AV/AL entre 0,7 e 1,4. Sem correção de pH, a remoção de DQO foi de até 75,2% e a relação AV/AL variou entre 0,4 e 8,2 (DQO aplicada de 53 gDQO.L⁻¹) quando houve instabilidade no reator.

Oliveira (2003), em sua pesquisa, também alcançou as mesmas faixas de eficiências de remoção de DQO para os reatores acidogênico e metanogênico (36% e 72%, respectivamente) tratando a manipueira de farinheira. O reator acidogênico era de fluxo ascendente e foi operado com TDH de 1 dia, com pH era mantido entre 5,5 e 6,0 com NaOH e COV entre 18 e 53 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. O reator metanogênico era de leito fixo e fluxo ascendente, operado com TDH de 3 dias, temperatura controlada (35 °C), pH mantido entre 6,5 e 7,0, e COV variando entre 3 e 17gDQO.L⁻¹.d⁻¹.

Uma pesquisa realizada em escala piloto, foi conduzida por Feiden (2001) através de reatores anaeróbios tipo UASB de fases separadas, tratando a manipueira de feccularia em temperatura ambiente e sem correção de pH. As COV aplicadas no sistema foram de 2,3 a 11,2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Os TDH no reator acidogênico variaram entre 4,5 dias e 0,9 dia, e no reator metanogênico foram de 13,5 dias a 2,8 dias. O melhor desempenho do sistema de duas fases foi obtido com COV média de 2,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, e TDH de 1,1 dia para a fase acidogênica e 3,3 dias para a fase metanogênica (pH no efluente igual 4,6 e 6,6, respectivamente). Nestas condições a remoção total do sistema foi de 77% para DQO (34% e 66%, acidogênico e metanogênico) e de 94% para cianeto livre. O reator metanogênico apresentou instabilidade quando operou com COV de 3,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ quando a relação AV/AL atingiu 1,83.

Bonifácio *et al.* (1998) estudou um sistema composto por um reator acidogênico, seguido de um decantador, um tanque neutralizador e reator metanogênico. O pH do reator acidogênico era corrigido para 5,5 a 6,0 (NaOH), e o afluente do reator metanogênico era ajustado para pH entre 7,0 e 8,0. Os TDH adotados para os reatores foram de 1 dia (reator acidogênico) e 4 dias (reator metanogênico), as concentrações de DQO aplicadas foram de 11 a 18 gDQO.L⁻¹. A acidez volátil e a alcalinidade no efluente do reator acidogênico foram elevadas (até 6 gCH₃COOH.L⁻¹ e 4 gCaCO₃.L⁻¹, respectivamente), com remoção máxima de DQO de 40%. O efluente do reator metanogênico apresentou valores menores que 0,5 gCH₃COOH.L⁻¹ de AV, valores de alcalinidade ainda maiores que no efluente do reator acidogênico, e remoção de DQO média de 95%.

TABELA 3.6 - Pesquisas realizadas tratando manipueira em reatores anaeróbios com separação de fases.

Configuração do sistema		Controle de pH	Parâmetros									Referências
			TDH	DQO inicial	COV	pH	AL	AV	AGV	DQO (%)	Relação AV/AL	
Sistema de duas fases (manipueira de farinha)	R1: mistura completa	5,0 – 5,5 (NaHCO ₃)	1	3 – 6	3 – 6	-	1.045	700 – 2.070	-	32	1,4	Sampaio (1996)
	R2: fluxo ascendente e leito fixo (bambu)	7,0 – 7,5 (NaOH)	4	2 – 4	0,5 – 1	-	1.993	143	-	89	0,1	
Sistema de duas fases (manipueira de farinha)	R1: fluxo ascendente com agitação intermitente	5,5 – 6,0 (NaOH)	1	18 – 54	18 – 54	4,4	1.751	8.954	-	34 ⁽¹⁾	6,0	Barana (2000)
	R2: fluxo ascendente com leito fixo (anéis de PVC)	6,5 – 7,0 (NaOH)	3	12 – 53	4 – 18	7,6 – 8,2	2.035 – 15.833	2.070 – 16.125	-	86 ⁽¹⁾	0,7 – 1,4	
		não	3	20 – 53	7 – 18	8,0 – 4,2	7.500 – 1375	2.450 – 11.230	-	75 ⁽¹⁾	0,4 – 8,0	
Sistema de duas fases (manipueira de farinha)	R1: batelada	(NaOH)	9 ⁽²⁾	130	-	6,0	7.560	9.603	26.950	14	1,3	Ribas & Cereda (2003)
	R1: pedras de calcário / fluxo descendente e recirculação (batelada)	não	4 ⁽²⁾	136	-	6,0	8.400	10.476	29.230	13	1,2	
	R2: fluxo ascendente e leito fixo (anéis de PVC) após estabilização com pedras de calcário.	não	3	57	19	7,6	11.640	10.767	-	38	0,9	
Sistema de duas fases (manipueira de farinha)	R1: fluxo ascendente	5,5 – 6,0	1	18 – 53	18 – 53	-	-	-	-	36	-	Oliveira (2003)
	R2: fluxo ascendente e leito fixo	6,5 – 7,0	3	12 – 36	3 – 17	-	-	-	-	72	-	
Sistema de duas fases (manipueira de farinha e fecularia)	R1: mistura completa	5,5 – 6,0 (NaOH)	1	11 – 18	11 – 18	-	1.500 – 4.000	2.000 – 6.000	-	40 ⁽¹⁾	-	Bonifácio <i>et al.</i> (1998)
	R2: leito fixo (bambu)	7,0 – 8,0 (NaOH)	4	7 – 16	2 – 4	-	3.000 – 7.000	<500	-	95	-	

R1: reator acidogênico; R2: reator metanogênico; ND: não detectado; ⁽¹⁾máxima remoção alcançada; ⁽²⁾tempo necessário para estabilização do pH.

Além das pesquisas de tratamento da manipueira por digestão anaeróbia, em reatores de fases separadas, muitos trabalhos também foram direcionados ao tratamento em fase única, na tentativa de viabilizar esse tipo de sistema para tratar a manipueira (Tabela 3.7).

Annachhatre & Amatya (2000) avaliaram o tratamento da manipueira de feccularia por reator UASB (30 – 35 °C) e pH em torno de 7,0 ajustado com NaOH. Para a DQO aplicada entre 6 e 24 gDQO.L⁻¹ (COV entre 10 e 16 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) os AGV no efluente apresentaram valores baixos e alcalinidade elevada resultando em relação AV/AL inferior a 0,05 com remoção de DQO acima de 80%. Segundo os autores, os valores mais elevados de alcalinidade no efluente do reator se deveram à formação de HCO₃⁻ em função da reação entre o OH⁻ com o CO₂ produzido durante a degradação anaeróbia. Durante o experimento, o reator apresentou fases de instabilidade, quando a vazão ou DQO aplicada eram elevadas, mas se recuperou com sucesso.

Outro exemplo de pesquisa com reatores de fase única, foi o experimento realizado por Ribas & Barana (2003), com reator anaeróbio de fluxo ascendente, tratando manipueira de farinha, pré-decantada e com pH ajustado para 5,5 a 6,0 (NaOH). Na primeira etapa, o TDH variou entre 16,6 a 9,6 dias, com COV entre 2 e 3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, e os melhores resultados foram obtidos com TDH de 9,6 dias, e 3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, que apresentou remoção de DQO média de 60%. Na segunda fase, com TDH de 4 dias, e a COV variando entre 0,5 e 2,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, obteve-se a maior eficiência de remoção de DQO (71%) para a COV de 0,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. As autoras afirmaram que o processo apresentou instabilidade, que foi atribuída à rápida acidificação da manipueira, recomendando que fosse adotada a separação de fases para a digestão anaeróbia.

Mai (2006) estudou o tratamento da manipueira de feccularia, utilizando sistema combinado de filtro anaeróbio de fluxo ascendente seguido de reator UASB, com DQO aplicada de 7 a 16 gDQO.L⁻¹. O filtro foi preenchido com pedaços de madeira (pinheiro) com TDH entre 11 h e 4 h, e pH afluente entre 6,5 e 6,8, e como resultado, promoveu remoção efetiva de sólidos suspensos, mas não de DQO solúvel (< 27% de remoção).

Outra pesquisa importante para este trabalho, em função da configuração do reator, foi realizada por Colin *et al.* (2006) que avaliou o tratamento da manipueira de feccularia por um filtro anaeróbio de fluxo horizontal preenchido com bambu. Segundo os autores, o fluxo tipo pistão favorece a separação de fases e imobilização de sólidos. O TDH foi de 9,5 h, e a COV máxima de 11,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ (DQO de 5 gDQO.L⁻¹), que alcançou uma eficiência de remoção de DQO de 87%. O pH do efluente se manteve entre 7 e 8 (sem correção) enquanto o pH afluente era de 5,5 em média. A alcalinidade do efluente se manteve entre 1,0 – 1,5

$\text{gCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ enquanto não foi observado o acúmulo de ácidos no reator. Os autores afirmaram que há a possibilidade do fluxo horizontal ter a habilidade de separar as fases acidogênicas e metanogênicas longitudinalmente. O teste de AME realizado ao final do experimento resultou em $0,4 \text{ gDQO-CH}_4\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, mais elevada que o inóculo utilizado. Não foi observada nenhuma perturbação no sistema, em função da presença de cianeto ($3 - 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Visto todas as pesquisas descritas acima, tanto nos sistemas de tratamento anaeróbio da manipueira em fases separadas (Barana, 2000b; Bonifácio *et al.*, 1998; Fernandes Jr., 1995), como em fase única (Annachatre & Amatya; 2000; Ribas & Barana, 2003), foram utilizados, na sua maioria, produtos alcalinizantes para estabilizar o pH durante a digestão anaeróbia.

No entanto, um estudo realizado por Ribas & Cereda (2003) comparou a utilização de NaOH e pedras de calcário dolomítico, em reatores acidogênicos, tipo batelada ($27 \text{ }^\circ\text{C}$), para estabilizar a manipueira de farinheira, com posterior tratamento em reator metanogênico de fluxo ascendente e leito fixo, com TDH de 3 dias ($32 \text{ }^\circ\text{C}$). A estabilização do pH (para 5,5 a 6,0) foi realizada com DQO inicial de $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $136 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ com NaOH e calcário dolomítico, respectivamente. A proporção de pedras e manipueira foi em torno de 50% (p/v), para que o efluente cobrisse as pedras promovendo maior contato possível entre a superfície das pedras com o resíduo. Dentre os resultados, houve remoção de DQO de 13 e 14% para o reator acidogênico estabilizado com calcário e NaOH, respectivamente. Para atingir pH igual a 6, a duração foi de 9 dias (NaOH) e, 4 dias (calcário), a relação AV/AL foi semelhante para ambos (1,3, em média), e houve predomínio da formação de ácido acético. Para a fase metanogênica, a redução média de DQO foi de 37% com produção de metano, a relação AV/AL foi em torno de 0,9 e pH entre 7,6 e 8,1, para os dois experimentos. O custo do calcário dolomítico representou 1,27% do custo do NaOH comercial em escamas utilizado na estabilização do efluente, e apresentou maior facilidade de manipulação e redução de riscos de acidentes (manuseio do NaOH), recomendando mais estudos sobre a estabilização da manipueira com pedras de calcário.

TABELA 3.7 - Pesquisas realizadas tratando manípueira em reatores anaeróbios de fase única.

Configuração do sistema	Controle de pH	Parâmetros									Referências
		TDH	DQO inicial	COV	pH	AL	AV	AGV	DQO (%)	Relação AV/AL	
Reator UASB tratando efluente de fecularia pré-decantado	7,0 (NaOH)	0,4 – 2,4	6,0 – 24,0	10 – 16	-	>2.000	-	<500	>85	<0,1	Annachhatre & Amatya (2000)
Reator UASB tratando efluente de fecularia	7,0 – 7,2	0,2 – 0,25	2 – 8	8 – 40	-	-	-	-	75 – 80	-	Annachhatre & Amornkaew (2001)
Reator de fase única e leito fixo (fluxo ascendente)	5,5 – 6,0 (NaOH)	13,6 – 9,6	2 – 24	2,0 – 3,0	7,6 – 4,0	-	-	-	60	-	Ribas & Barana (2003)
		4	1 – 10	0,5 – 2,5	4,5 – 5,0	642 – 1.555	1.654 – 5.366	-	71 – 3	1,8 – 6,0	
Reator UASB após o tratamento preliminar do efluente de fecularia por filtro anaeróbio de fluxo ascendente	não ⁽¹⁾	0,3 – 0,6	1 – 12	3 – 43	-	-	-	-	82 – 96	-	Mai (2006)
Reator UASB tratando efluente de fecularia sem pré-tratamento	(NaOH e Na ₂ CO ₃)	0,2 – 0,6	2 – 12	3 – 56	8,6	1.220	-	-	74 – 96	-	
Filtro anaeróbio de fluxo horizontal preenchido com bambu, tratando manípueira de fecularia	não ⁽²⁾	0,4	5	12	6,9 – 7,8	1.000 – 1.500	-	120	87	-	Colin <i>et. al.</i> (2006)

Legenda: TDH = tempo de detenção hidráulica (dias); DQO (g.L⁻¹); COV = carga orgânica volumétrica (gDQO.L⁻¹.d⁻¹); AL = alcalinidade total (mgCaCO₃.L⁻¹); AP = alcalinidade parcial (mgCaCO₃.L⁻¹); AI = alcalinidade intermediária (mgCaCO₃.L⁻¹); AV = acidez volátil (mgCH₃COOH.L⁻¹); AGV = ácidos graxos voláteis (mgCH₃COOH.L⁻¹); DQO (%) = remoção de DQO (%); ⁽¹⁾pH afluente: 6,5 a 7,6; ⁽²⁾pH afluente em torno de 5,5.

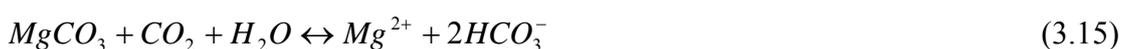
3.5. O calcário

Os calcários são rochas sedimentares que contêm minerais com quantidades acima de 50% de carbonato de cálcio (calcita). A coloração do calcário passa do branco ao preto, podendo ser cinza claro ou cinza escuro. Muitos calcários apresentam tons de vermelho, amarelo, azul ou verde, dependendo do tipo e quantidade de impurezas que apresentam. As principais impurezas que o calcário contém são a sílica, argilas, fosfatos, gipsita, glauconita, fluorita, óxidos de ferro e magnésio, sulfetos, siderita, dolomita e matéria orgânica entre outros. Quando a rocha é composta por mais de 90% do mineral calcita (cujo composto predominante é o carbonato de cálcio) a rocha calcária é denominada calcário calcítico. Por outro lado, quando a rocha possui, entre 50 e 90% de calcita e entre 50 e 10% de dolomita (mineral cuja composição é o carbonato de cálcio e magnésio) a denominação é de calcário dolomítico (Machado *et al.*, 2007).

Os calcários, na maioria das vezes, são formados pelo acúmulo de fósseis de carapaças e esqueletos calcários de organismos vivos ou precipitação de carbonato de cálcio na forma de bicarbonatos, principalmente em meio marinho (Ernst, 1969; Popp, 1998). Também podem ser encontrados em rios, lagos e no subsolo (cavernas). É utilizado para corrigir a acidez de solos, principalmente o calcário dolomítico por apresentar maior quantidade de óxido de magnésio, e por sua frequência e abundância (Veloso *et al.*, 1992). É um material eficiente, barato e de fácil aquisição e poderia constituir em uma alternativa para correção de acidez também de soluções ácidas.

No Estado de Mato Grosso do Sul, há uma região rica em rochas calcárias, pertencentes ao Grupo Corumbá, denominado Planalto da Bodoquena (Boggiani & Clemente, 1999). O município de Bonito está assentado basicamente sobre rochas carbonáticas (calcários e dolomitos). Além do planalto da Bodoquena, os calcários quaternários se estendem ao longo da planície do Rio Miranda e ocorrem também no Maciço do Urucum (escarpa de Corumbá – Ladário) (Boggiani & Coimbra 1995).

As águas que percorrem regiões calcárias são ricas em carbonatos de cálcio (CaCO_3 – insolúvel) e de magnésio (MgCO_3 – pouco solúvel). Esses carbonatos reagem com o gás carbônico presente na água, formando íons bicarbonato, segundo as eq. (3.14), (3.15) e (3.16) (Kaufmann & Dreybrodt, 2007).





Conforme as reações acima, as dolomitas, quando dispostas na água, disponibilizam mais íons bicarbonato, e para isso consomem mais CO₂. Os bicarbonatos funcionam como verdadeiros reservatórios de gás carbônico, quando de qualquer deficiência do mesmo, com a conseqüente transformação dos bicarbonatos em carbonatos, que se depositam até mesmo na superfície dos vegetais aquáticos (macro-algas e vegetais superiores subaquáticos), conferindo-lhes aspectos peculiares (Cravotta & Trahan, 1999).

A eq. (3.14) pode ser detalhada conforme as eq. (3.17) (3.18) e (3.19).



Em solução seguem as reações:



Através das equações apresentadas, é possível entender como ocorre a reação do gás carbônico presente na água (que provoca a queda do pH) com as rochas calcárias (carbonatos de cálcio e magnésio).

A taxa de dissolução da calcita depende do pH, da pressão parcial do CO₂, e da atividade da água, e íons de cálcio e bicarbonato presentes nas proximidades da superfície da pedra (Arakaki & Mucci, 1995). Geralmente, a taxa de dissolução decresce com o aumento do pH e das atividades do bicarbonato e íons de cálcio, e com o decréscimo da pressão parcial do gás carbônico (Cravotta & Trahan, 1999).

Coudrain-Ribstein *et al.* (1998), estudando a relação entre a pressão parcial de CO₂ e a temperatura em aquíferos confinados, com diferentes idades e características geológicas, afirmaram que as espécies de CO₂ são estequiometricamente expressas em função das calcitas e dolomitas nas rochas sedimentares, que tamponam os valores da pressão parcial do CO₂. Desta forma, sistemas ricos nesses minerais são capazes de tamponar a pressão parcial de CO₂ frente a fontes adicionais de gás carbônico, formados inclusive, pela decomposição da matéria orgânica (Gouze & Coudrain-Ribstein, 2002).

Muitos monumentos históricos são construídos de pedras calcárias, mármore e arenitos contendo calcita, e há uma preocupação com a deterioração dessas construções devido ao efeito da chuva ácida, em áreas antropizadas. Torfs & Van Grieken (1996) realizaram um estudo, expondo à chuva, duas frações de rocha calcária (95% de calcita) com

espessuras diferentes e avaliaram a água da chuva incidente e aquela escoada após o contato com as pedras. Do estudo concluiu-se que as pedras conferiram aumento do pH da água de chuva para 7,5 (quando o pH inicial era de 4,3), e observou-se que as pedras absorveram água através de seus poros, com subsequente evaporação. O escoamento ocorreu após a saturação das pedras, e notou-se que a pedra com espessura de 5 cm possuía mais poros em comparação com a de 1 cm de espessura. As maiores concentrações de íons presentes na água escoada foram de HCO_3^- , SO_4^{2-} e Ca^{2+} . Os autores explicaram que a quantidade de CaCO_3 que dissolve como HCO_3^- , depende do pH da chuva incidente, e a taxa de solubilidade do calcário aumenta com a acidez da chuva. A liberação de Ca^{2+} e HCO_3^- foi maior na pedra de 5 cm de espessura, o que pode indicar que a dissolução da pedra não ocorre somente na superfície externa, mas também nos poros (Cravotta & Trahan, 1999).

Rios de regiões calcárias possuem uma alta capacidade tampão, frente aos lançamentos de efluentes, especialmente metais. A interação entre metais traço e minerais carbonatados é de muito interesse, uma vez que eles influenciam na distribuição dos íons em um ambiente aquático, e a associação com minerais carbonatados pode proporcionar rotas importantes para a retirada de metais pesados do ambiente, como Zn, Pb e Cd (Nilsson & Sternbeck, 1999; Schosseler *et al.*, 1999). Além disso, os minerais carbonatados são os principais candidatos para neutralizar uma variedade de compostos químicos presentes em efluentes (Korfali & Davies, 2004). Um estudo foi realizado no Rio Nahr-Ibrahim localizado no Líbano, que possui elevada alcalinidade e pH, em função da geologia regional ser composta por rochas calcárias. A pesquisa realizada durante o período de seca, demonstrou que no sedimento do rio, Pb e Cd apresentaram alta porcentagem de associação com carbonatos. Na água, Zn e Pb também apresentaram elevada porcentagem de ocorrência como espécies carbonatadas, que apresentam menores efeitos tóxicos, em comparação com os íons livres hidratados (Korfali & Davies, 2004).

Também, pedras de calcário e cal hidratada têm sido adotadas no tratamento de drenagem ácida de minas. Cravotta & Trahan (1999) avaliaram a utilização de pedras de calcário calcítico em presença de oxigênio, na drenagem ácida de minas, em fluxo horizontal, para observar o aumento do pH e seu efeito na remoção de metais dissolvidos (Fe e Al). O efluente apresentou valores de pH mais elevados (6,2 a 7,0) que o inicial (pH < 4,0), e houve remoção inferior a 5% de Fe e Al, que, conforme o aumento do pH (próximo à entrada do sistema), óxidos hidratados de ferro e alumínio foram visivelmente precipitados e formaram uma camada sobre as pedras, de coloração laranja-amarelado, e com o passar do tempo, foram transportados pelo fluxo e promoveram adsorção e co-precipitação de metais dissolvidos (Mn,

Cu, Co, Ni e Zn). Foi observado que a dissolução das pedras de calcário foi mais elevada no início do sistema, quando comparada às pedras próximas ao final, em função do decréscimo da taxa de dissociação estar relacionada ao aumento do pH e das concentrações de Ca^+ e HCO_3^- e queda da pressão parcial de CO_2 .

Em reatores anaeróbios, uma preocupação existente é a precipitação de CaCO_3 , em função da atividade de íons Ca^{2+} , carbonatos, da presença de compostos que afetam a cristalização do carbonato de cálcio (como fosfatos, que dificultam a precipitação), do grau de supersaturação e da disponibilidade de superfícies onde a precipitação e cristalização podem ocorrer (Lettinga *et al.* 1998). Lettinga *et al.* (1998) afirmam que a dissolução de carbonatos de cálcio é lenta, e irá ocorrer quando houver queda de pH no sistema, para valores abaixo de 6, geralmente em função da formação de AGV, e também quando a concentração de CO_2 aumenta.

Uma vantagem do uso das pedras de calcário no controle de pH no tratamento de efluentes é a facilidade de manuseio pelos operadores, dispensando mão-de-obra especializada e equipamentos sofisticados, além da disponibilidade deste recurso e com baixo custo (Ribas, 2003).

Ribas & Cereda (2003) realizaram testes *in vitro* para estimar o gasto de cada neutralizante, comparando a eficiência de NaOH e pedras de calcário na estabilização da manipueira. Estes testes indicaram que o consumo de NaOH (escamas p.a.) foi de 2,7 g.Lreator⁻¹.d⁻¹ de manipueira com duração de 6 dias para atingir o pH entre 5,5 e 6,0; o consumo do calcário foi de 7,22 g.Lreator⁻¹.d⁻¹, com duração de 4 dias para estabilizar o pH na mesma faixa de valores. No mesmo trabalho, quando se promoveu a estabilização de 21 L de manipueira, o consumo de NaOH foi praticamente o mesmo (2,5 g.Lreator⁻¹.d⁻¹) e gastou-se mais tempo (9 dias) para atingir o pH de 5,98. Para o calcário, gastou-se praticamente a metade (3,66 g.Lreator⁻¹.d⁻¹) do consumido no teste *in vitro*. Em experimentos prévios realizados pelas mesmas autoras, foram alcançados valores de dissolução de calcário como 1,15 g.Lreator⁻¹.d⁻¹ e 2,13 g.Lreator⁻¹.d⁻¹ para dois diferentes lotes de manipueira. O custo do calcário correspondeu a 1,27% do custo do NaOH utilizado, sendo o calcário mais indicado para uso durante a estabilização da manipueira na fase acidogênica da digestão anaeróbia, inclusive porque o NaOH pode oferecer riscos por ser uma solução perigosa e concentrada. Também as autoras acreditam que as pedras de calcário liberam seus cátions lentamente e assim não afetando drasticamente as bactérias do substrato na fase acidogênica (estresse), o que poderia acontecer com o hidróxido de sódio por ser uma base forte. Por outro lado, o uso do calcário pode ser dificultado pela necessidade de troca ou remoção das pedras e/ou suas

impurezas após um período de tempo, necessitando de estudos mais específicos sobre o assunto.

3.6. A experiência da UFMS

O Grupo de Pesquisa em Tecnologias Ambientais do Departamento de Hidráulica de Transportes (DHT) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS desenvolveu um projeto de sistema de tratamento de efluentes líquidos de feculárias e farinhas de mandioca do Estado, objetivando auxiliar na solução dos problemas ambientais gerados pela manipueira. Os estudos preliminares foram baseados em pesquisa realizada por Ribas & Cereda (2003) já descritos. O diferencial foi o uso de um reator de fluxo horizontal aberto, enquanto as autoras utilizaram um reator de fluxo vertical anaeróbio. Os estudos preliminares do grupo avaliaram a ocorrência da acidogênese e a possível estabilização da manipueira diluída de farinha (de 10 a 15 gDQO.L⁻¹) em três diferentes tipos de fluxo: teste com recirculação com duração de 6 dias, teste com recirculação (4 dias), teste sem recirculação (6 dias) e fluxo contínuo (com TDHs de 3,2 dias e de 1 dia). Os resultados indicaram que a estabilização ocorreu em todos os testes, porém, no teste com recirculação, a estabilização ocorreu mais rápido (no 2º dia) atingindo pH final igual a 5,9. A relação AV/AL atingiu valores próximos da unidade em todos os testes realizados. No teste de fluxo contínuo com 1 dia de TDH, o pH do efluente final se manteve em torno de 5,4, e relação AV/AL foi igual a 2,3. Estes resultados se mostraram promissores e indicaram a necessidade de estudos mais aprofundados quanto ao uso da configuração calha horizontal preenchida com calcário dolomítico, o que gerou os resultados apresentados na presente dissertação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado em escala de laboratório no Departamento de Hidráulica e Transportes – DHT, do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – CCET, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul em Campo Grande, MS.

4.1. Substrato

O efluente líquido consistiu da manipueira proveniente de uma farinheira localizada no município de Sidrolândia – MS. Ao longo de toda a pesquisa, foi utilizado um único lote cujas características estão apresentadas na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Características do lote de manipueira utilizado.

Parâmetro	Unidade	Resultado
Acidez Volátil	mgCH ₃ COOH.L ⁻¹	5.179
Alcalinidade	mgCaCO ₃ .L ⁻¹	1.700
DQO	mg.L ⁻¹	94.884
pH	-	6,0
Temperatura ambiente	°C	24
Temperatura da amostra	°C	17,5
Sólidos totais	mgST.L ⁻¹	23.500
Sólidos voláteis totais	mgSVT.L ⁻¹	10.500
Sólidos fixos totais	mgSFT.L ⁻¹	13.000

A manipueira foi coletada na caixa de retenção, localizada abaixo das prensas da massa ralada, na farinheira. O lote foi transportado até o laboratório de efluentes do DHT/CCET/UFMS em Campo Grande, imediatamente após a coleta, e permaneceu em decantação por 2 h. A decantação após coleta é adotada, tanto para a remoção de areia e outros materiais indesejáveis (Sampaio, 1996), como para a decantação e separação de amido residual (Ribas, 2003), que geralmente é decantado também nas farinheiras, para aproveitamento. O efluente líquido sobrenadante foi congelado à temperatura de -18 °C em pequenos recipientes.

4.2. Testes preliminares realizados com o substrato

4.2.1. Teste de variação da manipueira refrigerada

O primeiro teste consistiu da análise de alguns parâmetros da manipueira diluída, ao longo do tempo em que permanecia armazenada na geladeira, antes de ser aplicada no sistema de tratamento, para verificar sua estabilidade. De acordo com os diferentes TDH avaliados no

presente trabalho, a manipueira diluída permanecia por períodos de 1 até 6 dias, antes do reabastecimento do recipiente na geladeira. Foram realizadas análises diárias de amostras, coletadas exatamente na entrada da CAHC, por um período de 6 dias. As análises realizadas foram: pH, alcalinidade e acidez volátil. Foram realizadas 3 repetições do teste.

4.2.2. Teste de presença de amido residual

O substrato foi testado quanto à presença de amido residual, através da identificação de amido utilizando lugol como indicador, com o objetivo de verificar a eficiência da decantação adotada durante a coleta da manipueira, na indústria de farinha.

4.2.3. Teste com a manipueira em repouso por períodos iguais aos TDH aplicados no sistema

Outro teste preliminar realizado consistiu da análise da manipueira diluída em repouso por períodos de tempo, equivalentes aos TDH testados no sistema de tratamento. A manipueira foi armazenada em um recipiente de vidro, vedado com filme de PVC (plástico comercial). O objetivo do teste foi comparar as variações dos parâmetros avaliados na entrada e saída da CAHC, com o mesmo efluente deixado pelo mesmo período de tempo, em repouso, visando observar se a precipitação ou outros processos eram de importância na remoção de DQO ou aumento do pH. Foram realizadas análises no início e ao final do tempo de repouso, sendo testados 5 tempos de repouso diferentes, iguais aos TDH testados na calha anaeróbia. Os parâmetros analisados foram: pH, alcalinidade, acidez volátil, relação AV/AL, temperatura da amostra e DQO.

4.3. Calha anaeróbia de fluxo horizontal preenchida com calcário - CAHC

A escolha pela utilização de calcário para a estabilização do pH do efluente no reator foi fundamentada em pesquisa prévia de Ribas & Cereda (2003).

O reator, calha anaeróbia horizontal com calcário (CAHC), foi constituído de uma calha de plástico rígido – PVC (cloreto de polivinila) de Ø 300 mm, cortado ao meio diâmetro, com cap de PVC nas suas extremidades, e de um comprimento de 1,70 m, com volume útil de 17,5 L, fechado com uma placa de acrílico e selado com cola quente e silicone acético, conforme Figura 4.1.

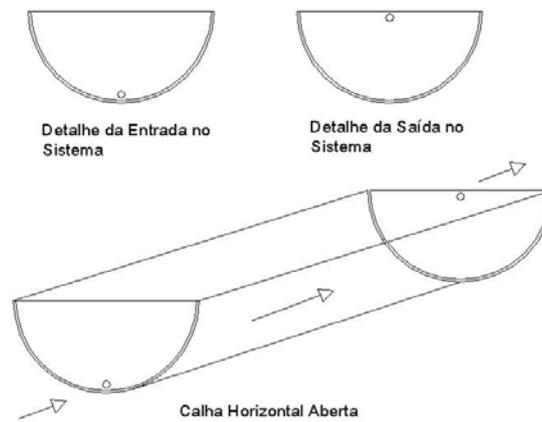


FIGURA 4.1 - Esquema da CAHC.

Nas extremidades da calha, foram colocados dispositivos de entrada e saída, com conexões de plástico, conectadas a uma mangueira de silicone. A entrada se localizava na extremidade inferior da lateral da calha conforme Figura 4.2a. O dispositivo de saída estava posicionado na altura do substrato conforme Figura 4.2b, de forma que todo o efluente na calha percolasse pelo calcário.

O calcário dolomítico utilizado como leito fixo foi proveniente da região de Bonito/MS. A padronização das pedras de calcário dolomítico foi realizada pela sua granulometria, passando na peneira ABNT 1½ ” (38,1 mm) e que fica retida na peneira ABNT 1” (24,5 mm) mesmo procedimento adotado por Ribas & Cereda (2003). As pedras apresentavam as características de massa unitária igual a 1,57 kg.dm⁻³ com umidade natural de 0,197%, absorção de 2,5%, e seu volume de vazios igual a 47,78% em relação ao volume total.



FIGURA 4.2 - Dispositivo de entrada (a) e de saída (b) da CAHC.

4.3.1. Alimentação do sistema de tratamento

Para a utilização do substrato, cada recipiente era descongelado à temperatura ambiente durante 12 h. Em seguida, a manipueira era diluída com água de torneira, sem

resíduo de cloro, para ajustar a DQO para aproximadamente 8.000 mg.L^{-1} , e era armazenada em um recipiente de 20 L dentro da geladeira, sob agitação, para minimizar a alteração de suas características, antes de ser bombeado até a entrada do sistema.

Para abastecer a CAHC, água e manipueira diluída eram bombeadas na mesma proporção, atingindo uma concentração de DQO de aproximadamente 3.500 mg.L^{-1} , de forma contínua, através de bomba peristáltica (Watson Marlow modelo 505S, Falmouth Cornwall, UK). O sistema de abastecimento foi adotado objetivando-se a minimização de alterações no afluente da CAHC. Em função dos TDH adotados para o presente trabalho, o efluente permanecia dentro da geladeira por períodos entre 1 dia (para o menor TDH aplicado) até 6 dias (para o TDH mais longo), antes de reabastecer o recipiente de 20 L (Figura 4.3).

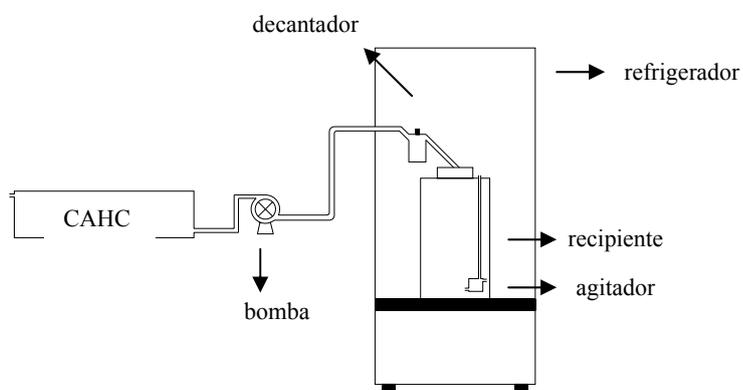


FIGURA 4.3. Esquema do sistema de abastecimento da CAHC.

4.3.2. Partida da CAHC

Inicialmente, a CAHC foi operada em fluxo contínuo com TDH igual a 2 dias, utilizando manipueira diluída, com concentração de DQO igual a 2.000 mg.L^{-1} , por um período de 5 meses. Durante esse período, a CAHC apresentou vazamentos, além de não se observar resultados favoráveis ao tratamento da manipueira. Desta forma, a operação foi interrompida e adotou-se a utilização de fluido ruminal como inóculo conforme Fernandes Jr (1995). O fluido foi obtido de um Frigorífico em Campo Grande/MS, coletado na caixa separadora que recebe o efluente proveniente da sala de retirada do bucho do boi. O inóculo apresentava um pH entre 6,0 e 7,0 e foi utilizado um volume equivalente a 13% do volume da CAHC, completado com manipueira diluída (DQO igual a 2.000 mg.L^{-1}).

Após a adição do inóculo e manipueira diluída, a CAHC permaneceu em repouso por 7 dias. Em seguida iniciou-se a fase de partida, com uma carga orgânica de 2 gDQO/L e um TDH de 8 dias. Após este período, a CAHC passou a operar com a mesma concentração de

DQO e o TDH foi reduzido gradativamente até atingir 4 dias, e permaneceu com tais características por 20 dias, antes do início deste trabalho.

4.3.3. Marcha do experimento realizado com a CAHC

4.3.3.1. Determinação do TDH

Com o objetivo de se obter o TDH mais adequado para operar a CAHC, com valores mais elevados de alcalinidade total e parcial, e de pH, foram realizados testes com cinco TDH: 4,6; 2,5; 1,3; 0,95 e 0,8 dias (Ribas & Cereda, 2003; Fernandes Jr., 1995). A CAHC não foi operada com controle de temperatura. No entanto, o sistema operou com temperaturas de 29 ± 2 °C. As concentrações de DQO aplicadas em todos os TDH testados, foram mantidas próximas da faixa de 3,1 e 3,8 gDQO.L⁻¹. A Tabela 4.2 apresenta as concentrações iniciais dos testes e a COV correspondente à cada TDH testado.

TABELA 4.2 - COV aplicada na CAHC.

TDH (dias)	DQO afluente (g.L ⁻¹)	COV (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
0,8	3,39	4,24
0,95	3,79	3,99
1,33	3,47	2,61
2,5	3,70	1,48
4,6	3,13	0,68

Antes de cada teste, o sistema foi deixado em operação pelo tempo equivalente a 1 TDH a ser testado, antes que se iniciasse a coleta de dados. As coletas nos pontos de entrada e saída foram realizadas respeitando-se o intervalo referente ao TDH. Todos os testes tiveram duração superior à três vezes o próprio TDH (Kisaalita *et al.* 1987). O período total dos testes teve duração de aproximadamente 40 dias.

Em cada teste foram analisados os parâmetros listados na Tabela 4.3 na entrada e saída da CAHC. As análises foram realizadas em duplicata. Em todos os experimentos, foram realizadas medições, coletas simples e análises preconizadas pelo Standard Methods of Examination of Water and Wastewater, (APWA, 2005). As análises de acidez volátil e de alcalinidade foram realizadas segundo Silva (1977) e Ripley *et al.* (1986) citado por Chernicharo (1997), respectivamente, a determinação de ácidos graxos voláteis (AGV) seguiu o método nº 8196, Hach, e a análise de cianeto livre foi realizada segundo Baltha & Cereda (2006). Os equipamentos utilizados na pesquisa foram: espectrofotômetro modelo DR2010,

marca Hach; pHmetro modelo Tec – 3MP, marca Tecnal; eletrodo combinado de pH modelo DME – CV2, marca Digimed.

A análise de cianeto foi realizada no laboratório do Centro de Tecnologias para Agronegócios, com sede na Universidade Católica Dom Bosco – UCDB, e os demais parâmetros foram analisados no Laboratório de Qualidade Ambiental – LAQUA, da UFMS.

Todas as amostras coletadas na saída do sistema, para todos os TDH testados, foram coletadas em duplicada, para que uma das amostras fosse deixada em repouso por 24 h (Fernandes Jr., 1995) e analisada quanto aos parâmetros pH, alcalinidade e acidez volátil, para se observar a estabilidade do efluente tratado na CAHC.

4.3.3.2. Aplicação do TDH determinado

Após a escolha do melhor TDH, que forneceu os maiores valores de alcalinidade e pH, a calha passou a operar continuamente. A concentração de DQO aplicada foi inicialmente de 2 g.L⁻¹, sendo elevada quando a calha atingia eficiência de remoção de DQO acima de 75%, até o valor máximo de 16 g.L⁻¹. O experimento teve duração de aproximadamente 119 dias. A temperatura média de operação do sistema nesta etapa, foi de 25 °C ± 1 °C. Neste período foram realizadas coletas de entrada e saída duas vezes por semana, e foram realizadas as análises dos parâmetros contidos na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Parâmetros analisados na entrada e saída da CAHC para a determinação e aplicação do TDH.

Parâmetro	Unidade
Acidez Volátil (AV)	mgCH ₃ COOH.L ⁻¹
Ácidos Graxos Voláteis (AGV)	mgCH ₃ COOH.L ⁻¹
Alcalinidade Parcial (bicarbonato) (AP)	mgCaCO ₃ .L ⁻¹
Alcalinidade Intermediária (dos ácidos voláteis) (AI)	mgCaCO ₃ .L ⁻¹
Alcalinidade Total (AL)	mgCaCO ₃ .L ⁻¹
Cianeto Livre	mgCN ⁻ .L ⁻¹
DQO	mg.L ⁻¹
pH	-
Relação Acidez Volátil/Alcalinidade (AV/AL)	-

4.4. Análise dos resultados e tratamento estatístico

Os resultados dos testes realizados com a CAHC foram avaliados quanto à eficiência de remoção para a DQO conforme a eq. (4.1), e quanto à variação da entrada e saída do

sistema para os demais parâmetros. Para todos os dados analisados, utilizou-se estatística básica (média e desvio-padrão).

$$E(\%) = 100 - \left(\frac{\text{Saída}}{\text{Entrada}} \cdot 100 \right) \quad (4.1)$$

onde:

E (%) = eficiência de remoção de poluentes;

Saída = valor obtido pela análise na saída do sistema;

Entrada = valor obtido pela análise na entrada do sistema.

Para a determinação do TDH da CAHC, também foram utilizados outros métodos estatísticos para análise dos resultados, como a análise de correlação entre os parâmetros avaliados, definição de comportamento de parâmetros em função do TDH aplicado (métodos de regressão) e a determinação da equação de indicador de tratabilidade e monitoramento do sistema (análise fatorial). As metodologias estatísticas adotadas estão descritas a seguir.

4.4.1. Correlação entre os parâmetros

Dentre os tratamentos estatísticos realizados, determinou-se uma matriz de correlação entre os parâmetros analisados, a partir de todos os resultados obtidos com o efluente do sistema de tratamento. Para isso, foi utilizado o programa estatístico *SPSS 13.0 for Windows*[®]. Para se validar a matriz de correlação, foi realizado o teste de Bartlett de esfericidade, observando-se a presença de correlação entre as variáveis analisadas através da significância obtida, sendo aceitável a presença de correlação para valores de significância menores que 0,05.

4.4.2. Comportamento de parâmetros em função do TDH

Para se definir comportamento de um parâmetro em função do TDH, foi necessário avaliar as diferenças entre as médias de um parâmetro em diferentes TDH, e também, entre o afluente e efluente do sistema. A técnica utilizada consistiu na análise de variância (ANOVA) por duas vias, para se comparar várias médias, (para amostras que seguiram distribuição normal) e o teste de Tukey para amostras que não seguiram a distribuição normal (Costa Neto, 1977). Para comparar dois grupos, foi utilizada a técnica ANOVA on Ranks (para amostras que não seguiram distribuição normal). O software estatístico utilizado como ferramenta foi o *JANDEL SIGMA STAT 2.0*[®]. Para concluir se os dados seguiram uma

distribuição normal, foi realizado o teste de aderência para a distribuição normal pelo método analítico de Kolmogorov-Smirnov (Costa Neto, 1977).

Aos parâmetros que apresentaram diferenças estatísticas de seus valores nos diferentes TDH testados, e seguiram uma distribuição normal, foi aplicado o método de regressão para estabelecer uma equação de comportamento da CAHC, para cada parâmetro de interesse em função do TDH aplicado no sistema (Costa Neto, 1977). As análises de regressão foram realizadas em planilha *EXCEL for Windows*, e comparadas com a regressão efetuada pelo software estatístico *JANDEL SIGMA STAT 2.0*[®].

A escolha do modelo de regressão foi baseada na análise da variância para o ajuste do modelo (decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à resposta média global) (Costa Neto, 1977). Também foi considerado o coeficiente de determinação (r^2), (indicativo de quanto a reta de regressão fica bem determinada em função dos pontos experimentais) e o coeficiente de correlação (r) que indica a correlação linear entre os dados (Costa Neto, 1977). Ainda, foi realizado um teste de hipóteses para se verificar estatisticamente a existência de correlação através do coeficiente de correlação e também do coeficiente de regressão (termo que acompanha a variável independente na equação do modelo) (Costa Neto, 1977).

4.4.3. Equação de um indicador de tratabilidade e monitoramento do sistema – análise fatorial

Outra ferramenta estatística utilizada para os dados obtidos pela análise do efluente da CAHC, consistiu na análise multivariada de dados, através da análise fatorial. O objetivo foi definir a estrutura das inter-relações (correlações) entre as variáveis observadas do sistema, obtendo um conjunto de dimensões latentes comuns (fatores), com o grau em que cada variável é explicada por cada dimensão. Os fatores são formados para maximizar o poder de explicação do conjunto inteiro de variáveis, conseguindo, ao final da análise, um indicador de tratabilidade do sistema, que foi utilizado nesta pesquisa, para a visualização do comportamento geral da CAHC em função do conjunto de parâmetros analisados. A metodologia da análise fatorial foi adotada segundo Hair *et al.* (2005), utilizando o programa estatístico *SPSS 13.0 for Windows*[®].

5. RESULTADOS

5.1. Testes preliminares realizados com a manipueira

5.1.1. Teste de variação da manipueira refrigerada

Este teste permitiu observar que o pH da manipueira diluída decresce rapidamente, antes mesmo de ser aplicada ao sistema de tratamento. Logo após a diluição, o pH era em média igual a 5,0 e, em menos de 24 h armazenado no sistema de abastecimento, se estabilizou em torno de 4,0. Em coerência, a alcalinidade total do sistema, quando presente, foi totalmente consumida no mesmo período. A acidez volátil aumentou, provavelmente devido à formação de ácidos.

5.1.2. Teste de presença de amido residual

Não foi detectada a presença de amido residual no substrato, mostrando que a decantação da manipueira, realizada após sua coleta na indústria, foi satisfatória para representar o efluente líquido que é gerado nas farinheiras, onde o amido residual é aproveitado.

5.1.3. Teste com a manipueira em repouso por períodos iguais aos TDH aplicados no sistema de tratamento

Os resultados deste teste demonstraram que o pH não variou durante o repouso de 0,8, 0,95 e 1,33 dias, permanecendo em torno de 4,0. Para tempos de repouso de 2,5 e 4,6 dias, os valores de pH decresceram ainda mais, com relação aos valores no início dos testes atingindo o valor médio de 3,6.

Durante todos os tempos de repouso testados a alcalinidade foi nula. Por outro lado, houve aumento dos valores de acidez volátil no efluente em repouso, comprovando a ocorrência da acidificação natural da manipueira. Os valores de AV foram maiores quanto maior o tempo de repouso, atingindo o acréscimo máximo de $538 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$, para o tempo de repouso de 4,6 dias, e não apresentando acréscimo para o tempo de repouso de 0,8 dia. As concentrações de DQO apresentaram redução média de 15%.

5.2. Determinação do TDH para a CAHC

Para a análise geral dos resultados obtidos em todos os TDH aplicados para cada parâmetro, foi utilizada como ferramenta a estatística básica (média e desvio-padrão). Todos os resultados dos parâmetros, obtidos para cada TDH aplicado, se encontram na Tabela (A.1) do Apêndice A deste trabalho.

A Tabela 5.1 apresenta as médias dos resultados obtidos com o afluente e efluente da CAHC, nos diferentes TDH testados.

Através da Tabela 5.1 observa-se que houve aumento dos valores de pH, que apresentou uma média de 4,1 no afluente do sistema, e 6,6 no efluente. O maior incremento de pH, e também o valor mais elevado deste parâmetro no efluente, ocorreu com TDH de 2,5 dias. A média de incremento de pH foi de 2,45, sendo o menor incremento de 2,05 para o TDH de 0,8 dia.

TABELA 5.1 - Resultados dos testes com a CAHC para determinação do TDH.

TDH (dias)	pH		AL		AP		AI		AV		AGV		DQO		DQO (%)	AV/AL
	Af.	Ef.	Af.	Ef.	Af.	Ef.	Af.	Ef.	Af.	Ef.	Af.	Ef.	Af.	Ef.		
4,6	4,0	6,6	0	984	0	524	0	460	412	551	351	613	3,12	1,57	50	0,56
2,5	3,9	6,7	0	1008	0	542	0	466	415	593	295	559	3,70	1,58	56	0,59
1,33	4,3	6,6	5	856	0	363	5	493	312	623	177	540	3,47	1,88	46	0,73
0,95	4,2	6,5	0	907	0	379	0	527	363	692	215	632	3,79	1,88	50	0,76
0,8	4,2	6,5	0	870	0	290	0	580	378	707	256	793	3,39	2,11	37	0,82

Legenda: Af. = afluente; Ef. = efluente; AL = alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AP = alcalinidade parcial (bicarbonato) ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AI = alcalinidade intermediária (dos ácidos voláteis) ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AV = acidez volátil ($\text{mgCH}_3\text{COOH}\cdot\text{L}^{-1}$); AGV = ácidos graxos voláteis ($\text{mgCH}_3\text{COOH}\cdot\text{L}^{-1}$); DQO ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); DQO (%) = porcentagem de remoção (%); AV/AL = relação AV/AL.

O afluente do sistema não apresentou alcalinidade (como no teste preliminar com a manípueira diluída), no entanto, o tratamento conferiu alcalinidade para o efluente em todos os TDH testados.

Os valores de alcalinidade parcial e alcalinidade total mais elevados foram obtidos com os TDH de 2,5 e 4,6 dias. Por outro lado, o maior valor de alcalinidade intermediária no efluente foi obtido no TDH de 0,8 dia, assim como o maior valor de acidez volátil. A relação AV/AL se manteve em média de 0,7.

As concentrações mais elevadas de AGV, acidez volátil e de alcalinidade intermediária presentes no efluente foram atingidos no TDH de 0,8 dia.

Observa-se que também houve remoção significativa de DQO que, no afluente apresentou em média $3,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e no efluente chegou a reduzir para $1,8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A porcentagem

de remoção permaneceu entre 37% e 56% em todos os TDH aplicados, apresentando em média 47% de remoção. Os resultados das análises de cianeto livre realizadas para afluente e efluente da CAHC foram em média de $8 \text{ mgCN} \cdot \text{L}^{-1}$, e o sistema não apresentou nenhuma remoção deste parâmetro.

5.2.1. Comportamento do sistema

A Figura 5.1 mostra os comportamentos da alcalinidade total, parcial e intermediária, acidez volátil e relação AV/AL nos diferentes TDH testados.

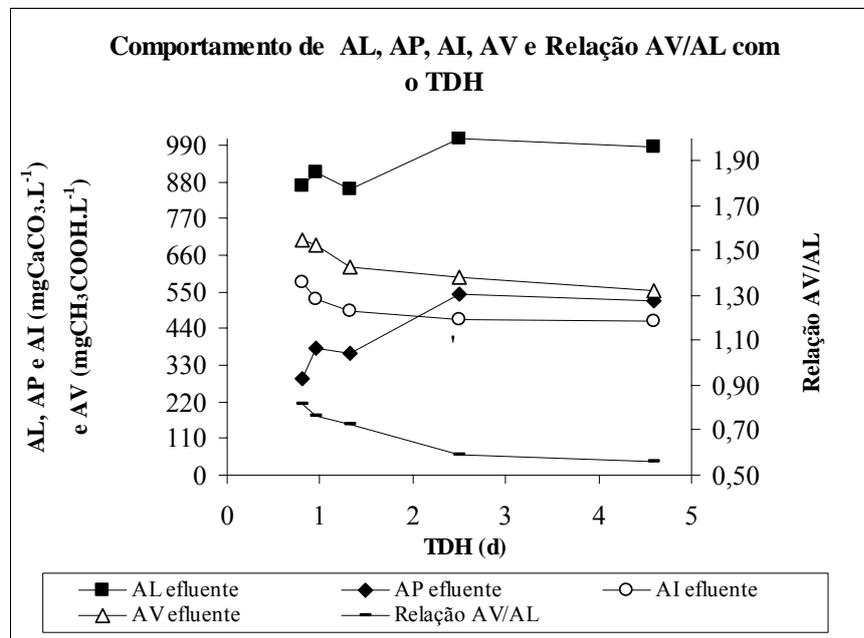


FIGURA 5.1 - Comportamento dos parâmetros alcalinidade total (AL), parcial (AP) e intermediária (AI), acidez volátil (AV) e relação AV/AL no efluente, nos TDH aplicados.

Observa-se que a alcalinidade parcial aumenta com o aumento do TDH, seguindo o mesmo comportamento da alcalinidade total, enquanto que a alcalinidade intermediária e a acidez volátil diminuem seus valores no efluente, com o aumento do TDH. A relação AV/AL também reduziu conforme o aumento do TDH. A Figura 5.2 apresenta os resultados dos AGV nos diferentes TDH, em comparação com a acidez volátil, e o comportamento do pH do efluente da CAHC.

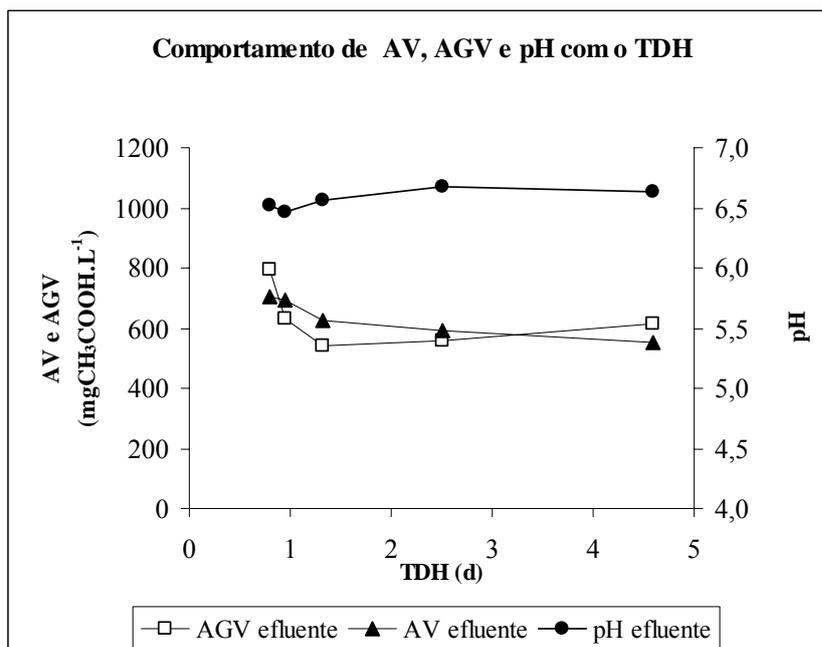


FIGURA 5.2 - Comportamento dos parâmetros AGV, AV e pH no efluente da CAHC nos TDH testados.

Os dados obtidos de AGV e de AV no efluente do sistema foram considerados estatisticamente iguais (teste ANOVA por duas vias – Tukey). O pH do efluente também sofre variação com o aumento do TDH.

Para comprovar as relações entre os parâmetros analisados, os dados do efluente do sistema, obtidos através das análises em todos os TDH aplicados, foram trabalhados através de programa estatístico. A matriz de correlação obtida está apresentada na Tabela (B.1) do Apêndice B deste trabalho. O determinante da matriz foi diferente de zero, e o teste de Bartlett de esfericidade, para indicar a presença de correlação entre as variáveis, apresentou significância de 0,000, sendo aceitável a presença de correlação para valores de significância menores que 0,05, validando a matriz de correlação obtida.

5.2.2. Resultados do efluente da CAHC após 24 h de repouso

A Figura 5.3 apresenta os resultados obtidos com as amostras do efluente da CAHC após permanecer em repouso por 24 h, quanto aos parâmetros de alcalinidade total e alcalinidade parcial.

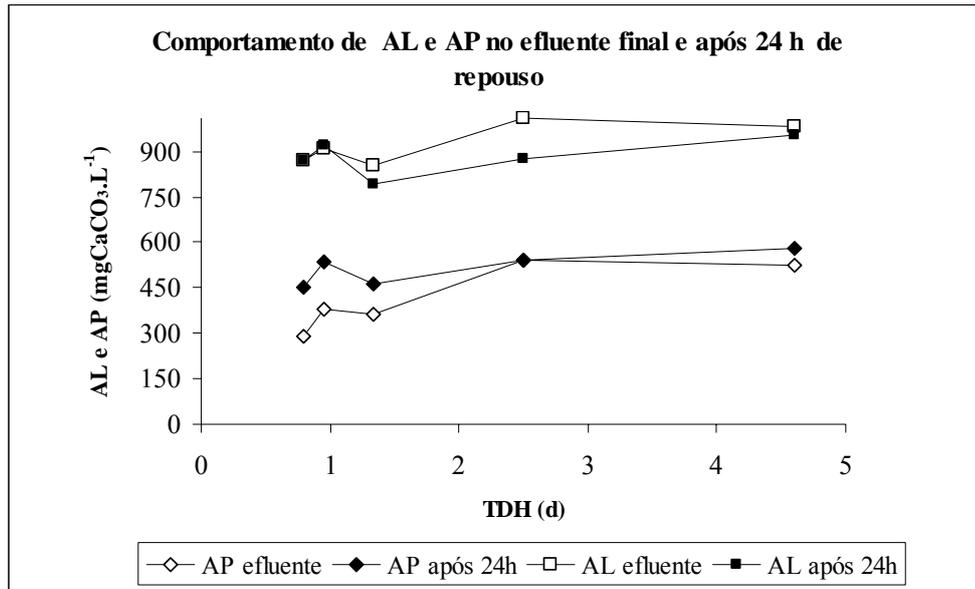


FIGURA 5.3 - Comportamento do efluente da CAHC na saída e após 24 h de repouso, quanto à alcalinidade total e parcial (bicarbonato).

Nota-se que a alcalinidade total apresentou uma pequena redução após 24 h de repouso, no entanto, ainda apresentando em média $882 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Por outro lado, a alcalinidade bicarbonato aumentou seus valores, atingindo em média $513 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$.

A Figura 5.4 mostra o comportamento da alcalinidade intermediária e da acidez volátil após 24 h em repouso.

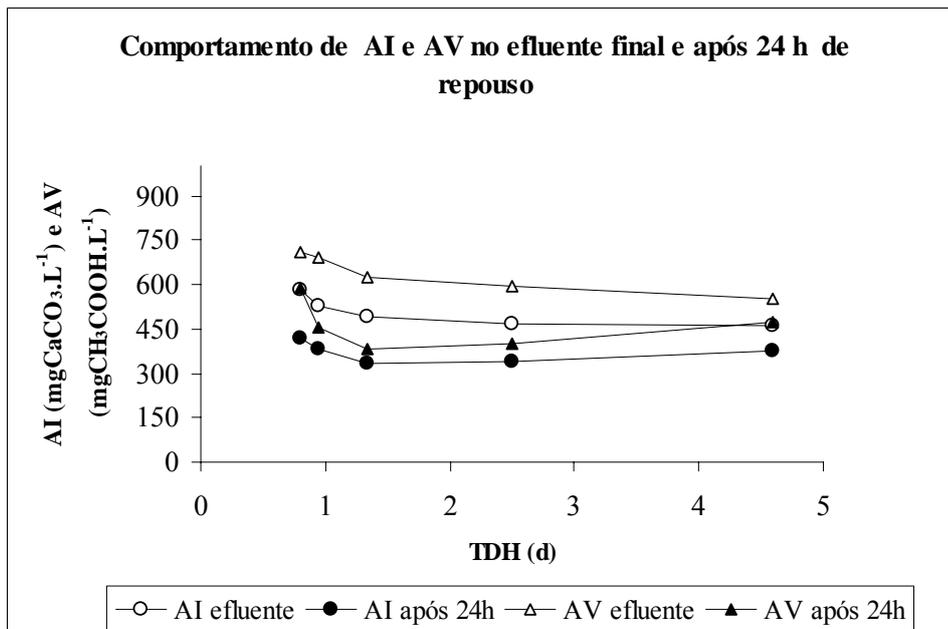


FIGURA 5.4 - Comportamento da AI e da AV após 24 h de repouso.

Pode-se observar que houve redução dos valores de acidez volátil, que apresentou valor médio de $459 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ enquanto o efluente recém saído da calha foi de $633 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ em média. O mesmo ocorreu com a alcalinidade intermediária, que foi de $505 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ em média no efluente, e após 24 h, atingiu o valor de $369 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$.

Já a Figura 5.5 apresenta os valores de pH e da relação AV/AL após o período de repouso, onde se observa que o pH se elevou para valores entre 7,8 e 8,1, e a relação AV/AL reduziu para valores entre 0,5 e 0,7.

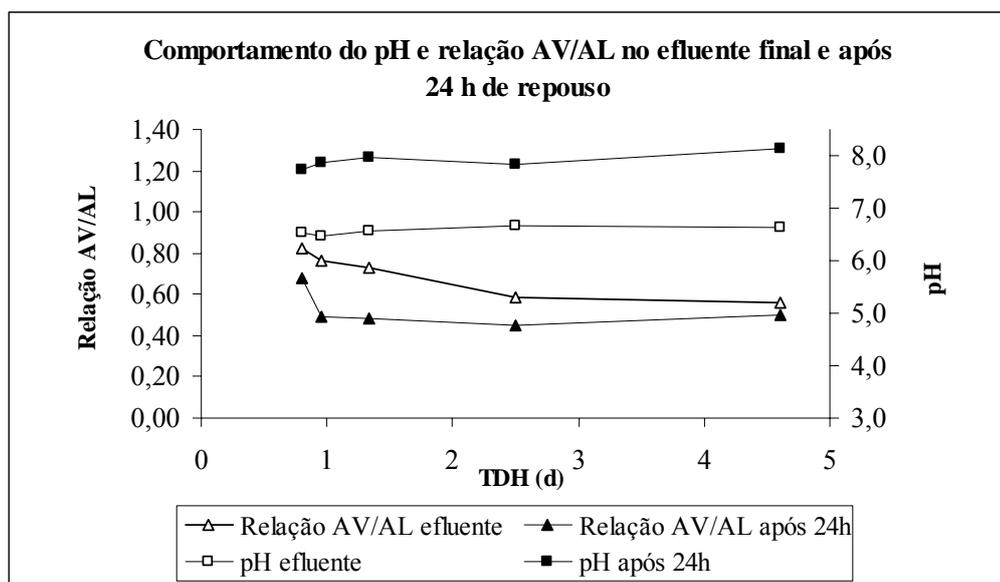


FIGURA 5.5 - Comportamento do pH e relação AV/AL no efluente e após 24h de repouso.

5.3. Aplicação do TDH determinado

Após a seleção do TDH a ser aplicado na CAHC (fase I), em função da presença de alcalinidade total e parcial suficientes para conferir os valores de pH mais adequados para viabilizar a digestão anaeróbia, iniciou-se o período de operação com TDH constante igual a 2,5 dias, em fluxo contínuo com aumento gradativo da DQO afluente.

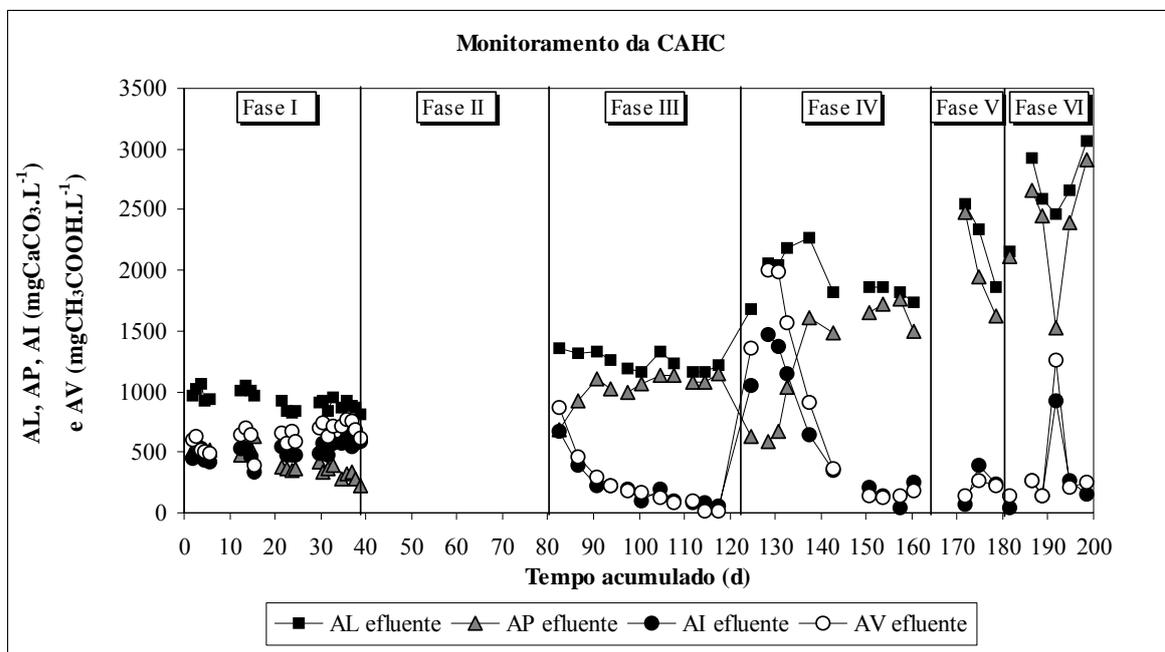
Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5.2 e nas Figuras 5.6 e 5.7. A fase II representou um período sem atividades de monitoramento, no qual a CAHC foi operada com TDH de 2,5 dias e DQO aplicada de 2 g.L^{-1} , com duração de 40 dias. As demais fases foram diferenciadas pelas concentrações médias de DQO aplicadas a cada uma: fase III (DQO $4,1 \text{ g.L}^{-1}$), fase IV (DQO $6,5 \text{ g.L}^{-1}$), fase V (DQO $9,2 \text{ g.L}^{-1}$) e fase VI (DQO $15,9 \text{ g.L}^{-1}$), com duração de 37, 43, 21 e 18 dias cada fase, respectivamente.

TABELA 5.2. – Médias dos dados obtidos para as fases monitoradas durante 119 dias de experimento.

Fase	pH		AL	AP	AI	AV		COV	DQO		DQO (%)	AV/AL
	Af.	Ef.	Ef.	Ef.	Ef.	Af.	Ef.		Af.	Ef.		
Fase III	4,0	7,5	1.246	1.034	212	518	231	1,7	4,1	0,6	85	0,18
Fase IV	4,1	7,2	1.932	1.264	667	1.030	877	2,6	6,5	2,2	67	0,44
Fase V	4,0	7,4	2.248	2.015	233	1.420	209	3,7	9,2	0,3	97	0,10
Fase VI	4,3	7,6	2.645	2.346	299	1.664	380	6,4	15,9	1,1	93	0,15

Legenda: Af. = afluente; Ef. = efluente; AL = alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AP = alcalinidade parcial ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AI = alcalinidade intermediária ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AV = acidez volátil ($\text{mgCH}_3\text{COOH}\cdot\text{L}^{-1}$); COV = COV aplicada ($\text{gDQO}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$); DQO ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); DQO (%) = porcentagem de remoção (%); AV/AL = relação AV/AL.

Da mesma forma que para a fase I, em todo o período de operação da CAHC, o afluente não apresentou alcalinidade. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram o comportamento do sistema em todas as fases estudadas neste trabalho, ressaltando principalmente, os resultados após a escolha TDH de 2,5 dias para o teste de eficiência da CAHC, através do aumento gradativo das concentrações de DQO aplicada.



Legenda: Fase I = testes para a determinação do TDH; Fase II = período sem monitoramento; Fase III = início do monitoramento com TDH adotado para 2,5 dias (DQO aplicada de $4,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); Fase IV = DQO aplicada de $6,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; Fase V = DQO aplicada: $9,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; Fase VI = DQO aplicada: $15,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

FIGURA. 5.6 - Monitoramento da alcalinidade total, parcial, intermediária e acidez volátil no efluente do sistema, durante 200 dias de operação.

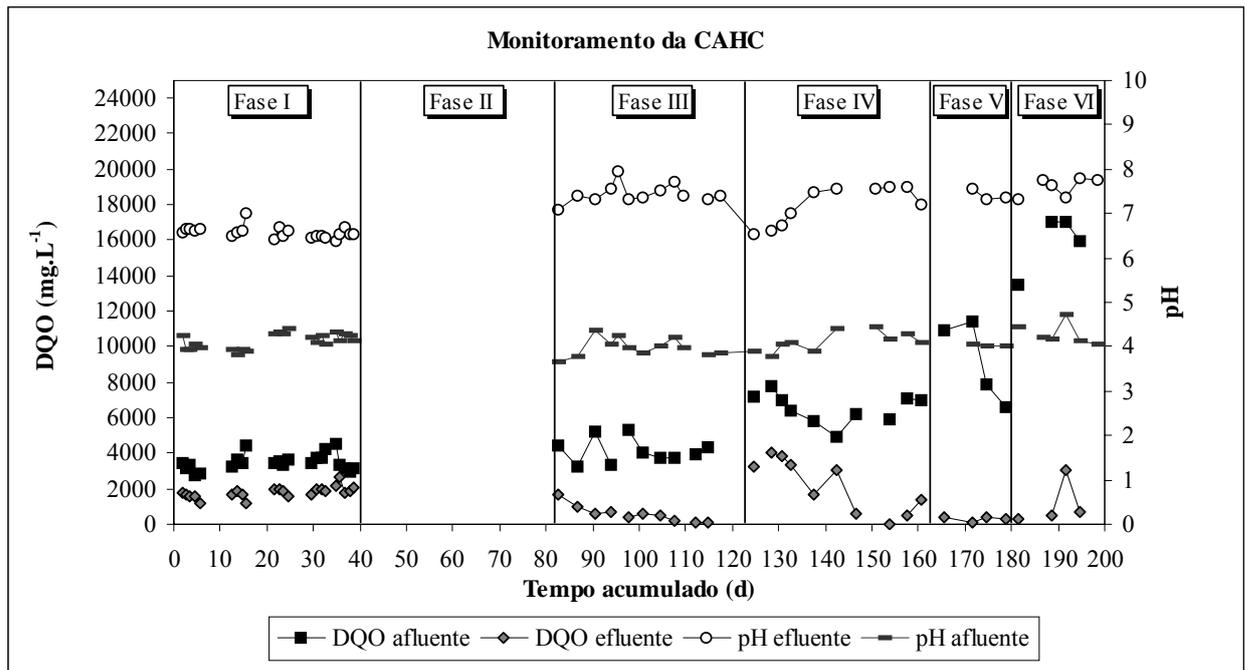


FIGURA. 5.7 - Monitoramento do pH efluente, DQO afluente e efluente do sistema.

Em função da baixa concentração de cianeto livre e da similaridade dos resultados de AGV com AV, obtidos na Fase I deste experimento, não foram realizadas análises dos referidos parâmetros nesta etapa.

6. DISCUSSÃO E TRATAMENTO DOS DADOS

6.1. Testes preliminares

Os testes preliminares realizados com o substrato permitiram confirmar a ocorrência da rápida acidificação da manipueira, em função de ser composta predominantemente por açúcares de fácil fermentação, o que dificulta seu tratamento por reatores anaeróbios de fase única. Também se pôde observar a ausência de alcalinidade nos períodos que a manipueira diluída permaneceu em repouso por tempos equivalentes aos TDH aplicados no sistema. A acidez volátil aumentou proporcionalmente com o tempo de repouso e ocorreu uma redução de DQO média de 15%, provavelmente devido à liberação na fase gasosa de produtos da acidificação (CO_2 e H_2), que ocorre naturalmente, na presença de microrganismos presentes no próprio efluente (Cereda *et al.*, 1990; Fernandes Jr, 1995), e também ao processo de decantação observado.

6.2. Determinação do TDH para a CAHC

O interesse para o desenvolvimento do presente trabalho está direcionado para a viabilização do tratamento da manipueira por digestão anaeróbia. Para que isto seja possível, há a necessidade de que o efluente se mantenha numa faixa de pH aceitável para a ocorrência da metanogênese, o que dificilmente ocorre naturalmente em reatores anaeróbios convencionais sem correção de pH, devido à rápida acidificação da manipueira. A manutenção do pH depende da presença de alcalinidade e sua capacidade de tamponar o sistema, neutralizando os ácidos formados (precursores da produção de metano), na eventual acumulação dos mesmos.

O TDH escolhido entre os testados, para a operação da CAHC, foi aquele que proporcionou o pH mais adequado e alcalinidade suficiente para tamponar o sistema, mesmo com o acúmulo de AGV, para viabilizar a digestão anaeróbia (sistema de duas fases ou fase única).

6.2.1. Comportamento dos parâmetros no afluente e efluente da CAHC

Os valores de pH apresentados tanto no afluente quanto no efluente da CAHC se mostraram adequados para o crescimento de bactérias acidogênicas, que podem ainda estar

ativas em pH tão baixo quanto 4,5. O efluente do sistema apresentou pH adequado para a ocorrência da digestão anaeróbia, dentro da faixa ótima para a metanogênese (6,6 e 7,4) quando operado com TDH de 1,3, 2,5 e 4,6 dias, destacando que o maior valor, foi de 6,7 para o TDH de 2,5 dias.

A alcalinidade, considerada como fundamental para a manutenção e estabilidade do pH, é resultado da soma da alcalinidade afluyente e da alcalinidade gerada no processo (Van Haandel & Lettinga, 1994). De acordo com os resultados, o afluyente da CAHC não apresentou alcalinidade; desta forma, foi a alcalinidade gerada, a responsável pelo tamponamento do sistema. Valores de alcalinidade elevados significam que o sistema possui elevada concentração de radicais alcalinos e em função disso, tem elevado poder de tamponamento, justamente para permitir quedas e oscilações de pH. Pesquisas anteriores mostraram que processos de digestão anaeróbia da manipueira tornaram-se instáveis devido ao acúmulo de ácidos no reator, que não foram neutralizados, ou seja, não havia a formação de alcalinidade suficiente para tamponar o sistema sem a adição de neutralizantes. Na presente pesquisa, observa-se que o efluente apresentou valores consideráveis de alcalinidade total em todos os TDH testados (Tabela 5.1, página 55).

O comportamento de AGV e da acidez volátil no efluente do sistema foram considerados estatisticamente iguais e aumentaram simultaneamente, acompanhados pela redução da alcalinidade total, com a diminuição do TDH. Quando ocorre a formação de AGV a alcalinidade é consumida (Lettinga, 1995). Observa-se que nos TDH de 0,8, 0,95 e 1,33 dias, as concentrações mais elevadas de AV (na faixa de 707 a 623 mgCH₃COOH.L⁻¹) e as menores concentrações de AL, mantiveram o pH no limite inferior da faixa de crescimento dos microrganismos metanogênicos, prejudicando o consumo dos ácidos no sistema.

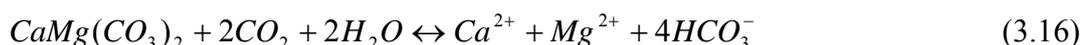
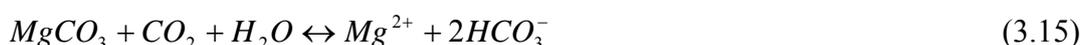
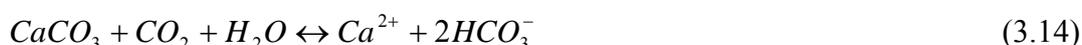
Ao observar as alcalinidades parciais e intermediárias, nota-se que, para os TDH de 0,8, 0,9 e 1,33 dias, os valores de alcalinidade intermediária (alcalinidade dos ácidos voláteis) foram mais elevados que os resultados de alcalinidade parcial (alcalinidade bicarbonato). Estes dados, associados aos elevados valores de AV, indicaram a ocorrência da conversão de AP à AI, como na eq. (3.12), porque os AGV são mais fortes que os bicarbonatos (Lettinga *et al.*, 1998).



A relação estabelecida por Foresti (1994) citado por Chernicharo (1997) sugere que a alcalinidade intermediária expressa 0,71 da concentração de AGV (AI = 0,71 . AGV). Neste experimento, tal relação foi comprovada estatisticamente (ANOVA *on Ranks*), através da

comparação dos valores de AGV observados e calculados. No entanto, a faixa de tamponamento da alcalinidade intermediária é de pouca importância na digestão anaeróbia, enquanto que, a alcalinidade parcial é fundamental para a manutenção do pH na faixa ótima para as arqueas metanogênicas (Figura 5.1, página 56) (Chernicharo, 1997; Lettinga *et al.*, 1998; Loehr, 1984 citado por Iamamoto *et al.*, 2002).

Nesta primeira fase, em todos os TDHs testados, a presença das pedras de calcário desencadearam a formação de alcalinidade parcial. Os CO₂ e AGV formados pelos processos da digestão anaeróbia reagem com os carbonatos presentes nas pedras de calcário, com a finalidade de manter o equilíbrio termodinâmico do meio, conforme as eq. (3.14), (3.15), (3.16) e (3.18), formando bicarbonatos, que conferiram a AP ao sistema.



Lettinga *et al.*, (1998) explicaram que a dissolução de carbonatos de cálcio é lenta, e ocorre quando há queda de pH no sistema, para valores abaixo de 6, aproximadamente. Essa taxa de dissolução depende do pH, da pressão parcial do CO₂ e da atividade da água, íons de cálcio e bicarbonato, presentes nas proximidades da superfície da pedra (Arakaki & Mucci, 1995). Cravotta & Trahan (1999) afirmaram que quando há deficiência de CO₂ ocorre a reação inversa, da transformação dos bicarbonatos em carbonatos, que se depositam. No presente trabalho, não foi quantificado a dissolução das pedras de calcário.

Além da formação de bicarbonato pela reação com as pedras de calcário, outras reações que conferem alcalinidade podem ter sido favorecidas pelo sistema, em função do pH do afluente (em torno de 4,0) ter sido inicialmente elevado pela dissolução do calcário. São exemplos: a reação de AGV para formação de metano, a produção de NH₄⁺ como resultado da conversão de proteínas e aminoácidos, a produção de H₂S, a partir de sulfato e a degradação de nitrato ou nitrito via desnitrificação (Lettinga *et al.*, 1998). Da mesma forma, bicarbonato pode ter sido consumido no sistema, para formar acetato e também metano.

Ao se comparar os TDHs de 1,33, 0,95 e 0,8 dias com 2,5 e 4,6 dias, observou-se que, nestes últimos, a CAHC se mostrou mais favorável à digestão anaeróbia completa, sugerindo a ocorrência da degradação dos ácidos formados, indicada pela menor concentração de AV no

efluente. Os menores TDH foram adotados por Fernandes Jr. (1995), trabalhando apenas com a fase acidogênica da digestão anaeróbia de manipueira de farinha, operando com COV de 3,3 a 3,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Em seu estudo, o TDH de 0,8 dia foi considerado como tempo crítico, onde os microrganismos podem começar a ser arrastados, diminuindo o desempenho do reator. O autor considerou o TDH de 1 dia o melhor TDH para a operação do reator acidogênico, com a manutenção do pH entre 5,5 e 6,0 através da adição de NaOH 30%, e temperatura à 35 °C.

Nos TDHs de 2,5 e 4,6 dias, a alcalinidade total, mesmo sendo consumida, se manteve mais elevada, e a AP gerada foi suficiente para, além de ser convertida em AI, manter-se em níveis mais elevados que a própria AI. O maior valor de AP atingido foi no TDH igual a 2,5 dias, assim como o maior valor de pH e de remoção de DQO (56%). O TDH de 4,6 dias, neste trabalho, foi analisado como um ponto de partida, baseado na pesquisa realizada por Ribas & Cereda (2003), e não apresentou grandes vantagens quando comparado com o TDH de 2,5 dias.

Avaliando a remoção de DQO em todos os TDHs, nota-se que não houve grandes variações quando se comparou os diferentes TDHs aplicados, mantendo-se numa faixa de 37 a 56% de remoção. Nesta fase do experimento ainda não estava definido se o sistema se comportaria como reator de fase acidogênica ou fase única. Pelo fato da composição da fase gasosa não ter sido medida, não se pode concluir se a remoção de DQO foi devido à formação de CO₂ e H₂, como observado por Fernandes Jr (1995) e/ou CH₄. Se considerado fase única, a remoção foi abaixo do esperado, o que pode ser justificado pelo fato da biomassa não estar suficientemente desenvolvida e adaptada no sistema. Por outro lado, os resultados obtidos nesta fase não caracterizam a CAHC como reator acidogênico, tendo em vista que o acúmulo de ácidos representou apenas 19% da DQO aplicada e a acidez volátil apresentou valores menores com o aumento do TDH, ao contrário dos resultados obtidos na operação do reator acidogênico estudado por Fernandes Jr. (1995). Além disso, as eficiências de remoção de DQO obtidas por outros autores para o reator acidogênico foram no máximo de 40%.

Considerando outro indicador do bom funcionamento de reatores anaeróbios, observou-se que os menores valores da relação AV/AL foram de 0,6 para os TDH de 2,5 e 4,6 dias. Baixos valores da relação indicam que a alcalinidade está mais elevada que a acidez volátil, e desta forma, evitam-se quedas bruscas de pH. Os valores desejáveis para a digestão anaeróbia completa se encontram na faixa de 0,1 a 0,3 (Sales Filho, 1985; Silva, 1977). Por outro lado, Barana (2000) operou um reator anaeróbio metanogênico de fluxo ascendente,

com correção de pH, obtendo remoção de DQO de até 85%, trabalhando com relação AV/AL entre 0,7 e 1,3 com pH de saída entre 7,6 e 8,2.

Os valores médios de cianeto livre encontrados no afluente e efluente ($8 \text{ mgCN}\cdot\text{L}^{-1}$) indicaram a possibilidade da mandioca utilizada na farinheira ser considerada mansa ou não-tóxica.

Os dados de afluente e efluente foram analisados estatisticamente (teste ANOVA por duas vias – Tukey), para os parâmetros pH, alcalinidade total, alcalinidade bicarbonato e acidez volátil, e foi confirmado que houve diferença entre o afluente e efluente, considerando os diferentes TDH, com a presença de interação entre os dados e os diferentes TDH.

6.2.2. Comportamento dos parâmetros no efluente da CAHC após 24 h em repouso

A variação dos resultados de alcalinidade, acidez volátil e pH, no efluente, após 24 h de repouso, forneceram a idéia da estabilização da matéria orgânica e a reação com o carbonato da rocha.

O efluente não se apresentou estabilizado, uma vez que os parâmetros monitorados sofreram alteração. O pH aumentou em média 20% em todos os TDH testados. A AP também sofreu acréscimos, enquanto a AI decresceu juntamente com a AV.

Como consequência da redução da acidez volátil e o aumento da alcalinidade bicarbonato, a relação AV/AL teve redução em todos os TDH aplicados. Provavelmente, todas essas alterações nas características da AV, AI, AP e pH, se deveram a tendência do sistema de atingir o equilíbrio das reações após deixar o contato com as pedras de calcário e biomassa (após deixar o sistema).

É importante ressaltar que os dados de AP obtidos com o TDH de 2,5 dias não sofreram alteração, porém a AI e AV decresceram em 28 e 32%, respectivamente, e em função disso, a alcalinidade total e a relação AV/AL também foram menores que no efluente da CAHC (13 e 24%, respectivamente). Estes dados indicaram que, possivelmente para este TDH, o efluente tendeu a se manter mais estável, que nos demais, em termos de consumo de alcalinidade bicarbonato.

6.2.3. Tratamento estatístico para confirmar a relação encontrada entre os parâmetros

Através da matriz de correlação, apresentada na Tabela (B.1) do Apêndice B, pode-se observar que houve uma forte correlação entre o TDH com a alcalinidade parcial,

confirmando a importância do tempo de contato com as pedras de calcário e provavelmente com a biomassa. A acidez volátil, alcalinidade intermediária e AGV também apresentaram fortes correlações, comprovando o comportamento já discutido destes parâmetros.

Para os dados analisados, a matriz permitiu visualizar que a remoção de DQO não sofreu variação com o TDH. As correlações existentes entre acidez volátil, ácidos graxos voláteis, alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial, confirmaram a ocorrência das reações de conversão das alcalinidades em função da formação de AGV, e também a consequência que tais reações refletem no pH do meio.

6.2.4. Ajuste dos dados em função do TDH

O ajuste mais adequado para os dados do efluente do sistema com relação aos parâmetros pH, alcalinidade parcial e acidez volátil, nos diferentes TDH, foi obtido por regressão linear e está apresentado nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente. O modelo de regressão linear adotado também foi utilizado por Fernandes Jr. (1995) em seu experimento, para a produtividade de acidez volátil em função do TDH. Foi realizada uma linearização da equação $Y = a \cdot (1/TDH) + b$. Os dados seguiram uma distribuição normal (teste de Kolmogorov-Smirnov).

Os coeficientes de correlação foram iguais a 0,8748, 0,9324 e 0,9882, para as curvas de pH, AP e AV, respectivamente. Pelos testes de hipóteses realizados com os coeficientes de regressão das curvas, comprovou-se a existência de regressão com 95% de confiança para a curva de pH, 97,5% de confiança para a curva de AP e 99,5% para a curva de AV. A análise de variância realizada para o ajuste de cada modelo, permitiu observar que a parcela de variância devido à regressão se aproximou mais da parcela total de variação dos desvios, e o erro seguiu uma distribuição normal.

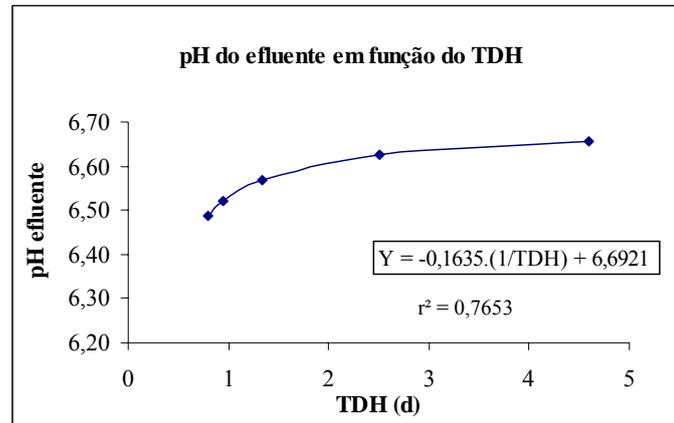


FIGURA 6.1 - Ajuste do pH em função do TDH.

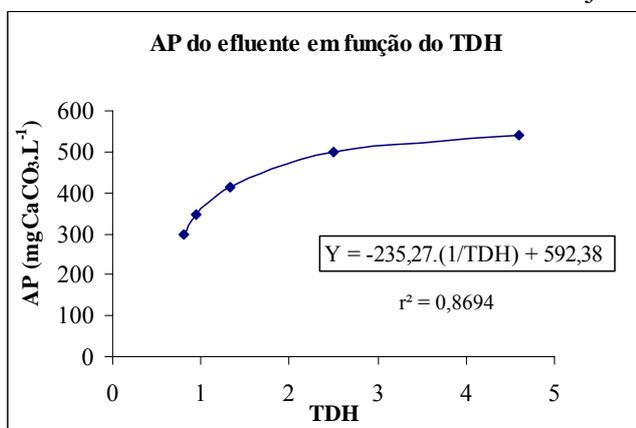


FIGURA 6.2 - Ajuste dos dados de AP em função do TDH.

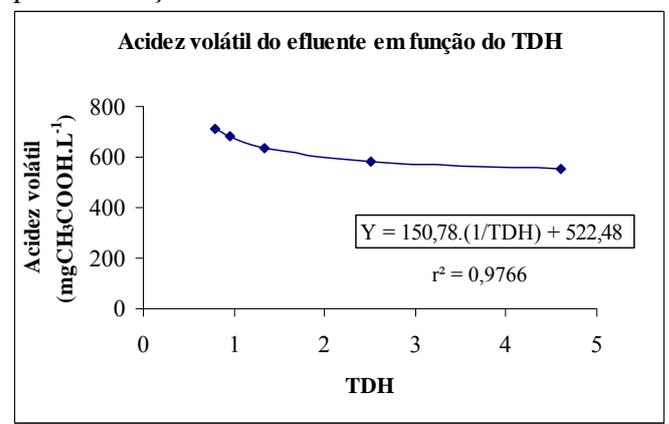


FIGURA 6.3 - Ajuste dos dados de AV em função do TDH.

Ao se observar as curvas calculadas para os três parâmetros nota-se que todos tendem à estabilidade a partir do TDH igual a 2,5 dias, já não apresentando alterações significativas em TDH maiores.

6.2.5. Análise Fatorial dos dados obtidos

A análise fatorial foi realizada de forma a auxiliar na interpretação do comportamento dos dados obtidos, de forma conjunta.

Os fatores adotados, compostos pelos parâmetros com suas respectivas cargas fatoriais, foram obtidos pelo método dos componentes principais, rotação Varimax, com normalização de Kaiser, e estão apresentados na Tabela 6.1.

O fator 1 explicou 47,23% da variância dos dados, e o fator 2 explicou 33,95% da variância dos dados, totalizando 81,18%.

TABELA 6.1 - Matriz componente rotacionada.

Parâmetros	Fatores	
	1	2
Alcalinidade intermediária	-0,935	-0,126
Acidez volátil	-0,887	-0,260
pH	0,809	0,193
% remoção de DQO	0,737	0,152
Alcalinidade total	-0,027	0,960
Alcalinidade parcial	0,578	0,793
TDH	0,337	0,826

O fator 1 foi denominado como **Indicador da digestão anaeróbia** e o fator 2 de **Indicador operacional do sistema**, que abrange o TDH, a alcalinidade total e a alcalinidade parcial, relacionados ao tempo de contato e à configuração do sistema (pedras de calcário e contato com biomassa). Nota-se que a acidez volátil e alcalinidade intermediária estão inversamente proporcionais aos demais parâmetros.

Foram obtidas para cada fator as eq. (6.1) e (6.2), utilizando os coeficientes apresentados na matriz dos escores fatoriais, na Tabela (C.1) do Apêndice C.

$$I_{D.A.} = 0,273 \cdot pH + 0,254 \cdot R_{DQO} - 0,289 \cdot AV - 0,337 \cdot AI \quad (6.1)$$

$$I_{O.S.} = 0,527 \cdot AL + 0,304 \cdot AP + 0,374 \cdot TDH \quad (6.2)$$

onde:

pH = valores de pH padronizados;

R_{DQO} = porcentagem de remoção de DQO padronizada;

AV = valores de AV padronizados;

AI = valores de AI padronizados;

AL = valores de AL padronizados;

AP = porcentagem de remoção de DQO padronizada;

TDH = valores de TDH padronizados;

A padronização é realizada para que sejam eliminadas as unidades a fim de se comparar diferentes parâmetros, e é efetuada pela eq. (6.3).

$$V_{pad} = \frac{(V_{observado}) - (M)}{(D)} \quad (6.3)$$

onde:

V_{pad} = valor padronizado;

$V_{\text{observado}}$ = valor observado do parâmetro;

M = média dos valores observados do parâmetro;

D = desvio padrão dos valores observados do parâmetro.

A Figura 6.4 apresenta a distribuição dos indicadores obtidos como os dados observados, ao longo de toda a amostragem realizada nesta fase do experimento. Observa-se que os indicadores não sofreram grandes variações ao longo do tempo de amostragem. A cada 4 repetições de amostragem, o TDH foi alterado na CAP, portanto, deve-se observar a linearidade dos indicadores dentro de 04 repetições.

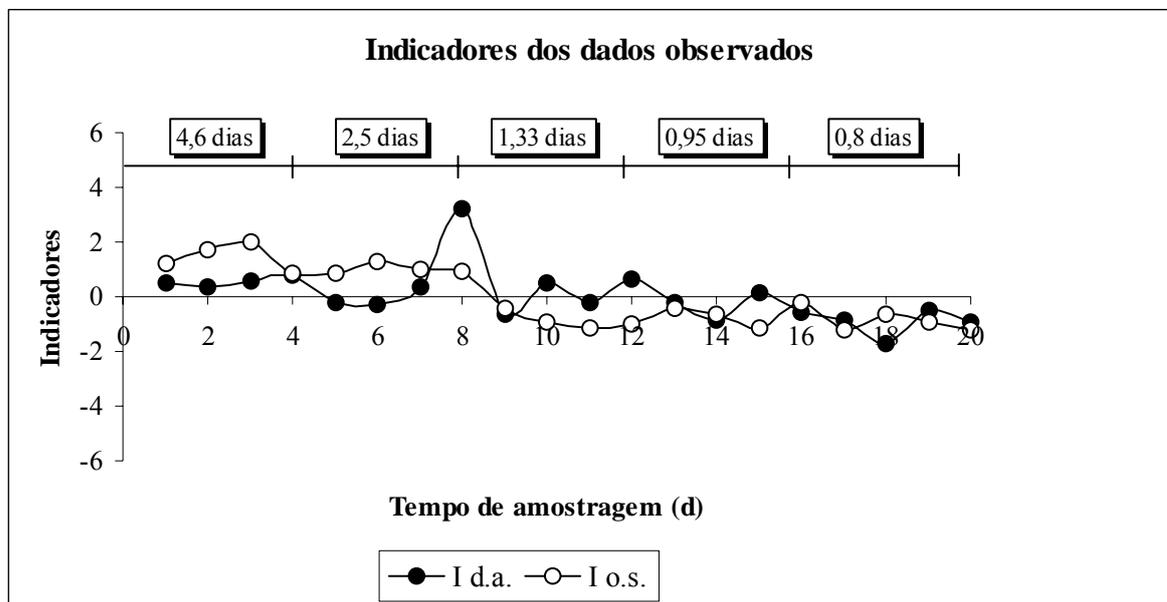


FIGURA 6.4 - Indicadores $I_{D.A.}$ e $I_{O.S.}$ para os diferentes TDH testados no presente trabalho.

Ao se analisar os dados do $I_{D.A.}$, observa-se a ocorrência de um valor mais elevado no ponto nº08 do eixo das abscissas, que representa o maior valor de pH atingido e a maior eficiência de remoção de DQO alcançada dentre os dados obtidos. Por outro lado, os valores negativos (nos pontos nº 05 e 06, e a partir do nº 12, no eixo das abscissas) foram decorrentes dos menores valores de pH e de eficiência de remoção de DQO, e elevados valores de acidez volátil e alcalinidade intermediária. Desta forma, valores positivos deste indicador representam melhor ocorrência da digestão anaeróbia, e foram obtidos nos TDH de 4,6 e 2,5 dias.

Com relação ao $I_{O.S.}$ valores negativos se deram em função de valores mais baixos de alcalinidade parcial, e total (que seguiram o mesmo comportamento) e de menores TDH, sendo que as maiores concentrações de AL e AP foram alcançadas em TDH mais elevados.

Assim, os valores positivos referiram aos TDH de 4,6, 2,5 e 1,3 dias. Desta forma, os valores mais adequados a esta análise estão no TDH de 2,5 dias, sendo o TDH mais baixo que atendeu as melhores condições para os dois indicadores. As equações obtidas foram úteis para se interpretar o conjunto dos parâmetros no sistema, e ainda serão aplicadas na segunda etapa deste trabalho.

Comparando-se a análise do comportamento dos parâmetros (item 6.2.1), com a visualização das curvas obtidas por regressão e também a análise fatorial, concluiu-se que o melhor e provavelmente mais estável TDH a ser adotado entre os testados para a CAHC, e que apresentou tendências ao sistema, de operar como fase única, foi o TDH de 2,5 dias.

6.3. Aplicação do TDH determinado

Após 40 dias operando com diferentes TDH (fase I dos experimentos) e 40 dias com uma COV de $0,8 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (fase II, TDH de 2,5 dias), a CAHC começou a apresentar melhor desempenho, apresentando maiores eficiências de remoção de DQO, alcalinidade parcial mais elevada, menores concentrações de acidez volátil e consequentemente maiores valores de pH (Figuras 5.6 e 5.7, páginas 60 e 61).

Na fase III, na qual se operou com o dobro da DQO aplicada na fase II, a CAHC apresentou maior eficiência de remoção de DQO (85%) em comparação com a Fase I (56%), para o mesmo TDH. Isso se deveu provavelmente à uma maior adaptação dos microrganismos que promovem a digestão anaeróbia no sistema. Como indicadores de tal desempenho, houve maior geração de alcalinidade parcial (bicarbonato) do que na Fase I, correspondendo a 84% da alcalinidade total, e menor concentração de acidez volátil no efluente ($231 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$), que se encontrava dentro da faixa recomendada para reatores estáveis ($100 \text{ a } 300 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$). Isto mostra que não houve mais acúmulos de ácidos no reator, como detectado na Fase I. Consequentemente, o valor do pH do efluente foi mais elevado (7,5), sendo adequado para os microrganismos metanogênicos. A relação AV/AL foi de 0,18, dentro da relação citada por outros pesquisadores para reatores de fase única (0,1 a 0,3). Desta forma, tais dados indicaram que o processo de digestão anaeróbia ocorreu até a formação de metano, embora não se tenha medido a produção do biogás gerado.

Quando se elevou a concentração de DQO para a média de $6,5 \text{ g.L}^{-1}$ (Fase IV), observou-se uma redução na eficiência de remoção (49%), com aumento brusco da AV no efluente ($> 1000 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$), atingindo uma relação AV/AL de 0,9. O pH, no entanto, não sofreu grande redução, permanecendo em média de 6,7, sendo possível a recuperação dos

microrganismos metanogênicos, o que foi confirmado após 10 dias de operação, com a redução de AV ($< 200 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$) e relação AV/AL de 0,08, ainda menor que na Fase III. A remoção de DQO se recuperou para 90%.

O aumento progressivo da DQO no afluente foi acompanhado de melhores remoções de DQO após curta adaptação às novas cargas. O novo aumento de DQO, para valor de $9,2 \text{ g.L}^{-1}$, na fase V, não refletiu em queda na eficiência do sistema de tratamento, e inclusive aumentou a remoção média de DQO (97%), indicando que a CAHC ainda podia acomodar maiores cargas. Para esta fase, a relação AV/AL foi de 0,10, apresentando uma alcalinidade total ainda mais elevada do que nas fases anteriores (com 90% de AP). Para a última fase testada, com concentração de DQO aplicada em média de 16 g.L^{-1} , a remoção de DQO ainda se manteve elevada (93%) com a relação AV/AL média de 0,15.

É importante ressaltar que a média de concentração de AV afluente foi bastante elevada, indicando que a manipueira com concentrações de DQO acima de $4,1 \text{ gDQO.L}^{-1}$, sofreu acidificação natural mais intensa que o analisado no teste preliminar.

Nota-se que a CAHC apresentou rápida recuperação quando houve o primeiro aumento significativo de concentração de DQO aplicada. E que, as demais elevações de COV foram assimiladas sem desestabilizar o sistema, até o valor de 16 g.L^{-1} de DQO, considerado próximo das concentrações da manipueira gerada em fecularias. Observa-se que a relação AV/AL e a eficiência de remoção de DQO foram melhorando conforme o aumento das concentrações de DQO aplicadas, o que pode indicar que as cargas aplicadas na Fase I, II e III estavam no limite inferior ao necessário para o bom desempenho dos microrganismos metanogênicos, embora não se tenha avaliado especificamente a faixa ótima de DQO aplicada para os microrganismos.

Os resultados obtidos por Annachhatre & Amatya (2000) (Tabela 3.7, página 42) foram semelhantes aos alcançados nas fases III a VI deste experimento, porém com COV mais elevadas ($10 \text{ a } 16 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Em ambas as pesquisas, pôde-se observar a elevada remoção de DQO e a baixa relação AV/AL. Uma diferença importante foi a utilização de NaOH pelos autores, atuando de forma satisfatória no aumento da alcalinidade, através da formação de HCO_3^- em função da reação entre o OH^- com o CO_2 produzido, além da alcalinidade gerada, ambos durante o processo de digestão anaeróbia. Durante o experimento, o reator apresentou fases de instabilidade em que houve acúmulo de ácidos, geralmente quando a vazão ou concentração de DQO era aumentada (manipueira sem diluição), mas se recuperou com sucesso em todos os períodos, assim como na presente pesquisa.

A vantagem da CAHC, em relação às pesquisas que utilizam NaOH, consiste em não necessitar do manuseio de um produto químico, que pode vir a promover acidentes de trabalho, e provavelmente há vantagem no custo de operação do sistema, embora não se tenha realizada a análise de custo e quantificação das pedras neste experimento.

A presença de cianeto na manipueira foi considerada pequena (8 mg.L^{-1}), e não deve ter influenciado no processo de digestão anaeróbia na CAHC. No estudo realizado por Annachhatre & Amornkaew (2001), utilizou-se manipueira contendo cerca de 10 mg.L^{-1} de cianeto, e apresentou remoção de DQO elevada (75 a 80%).

Ribas & Barana (2003) relataram a ocorrência de instabilidades em sua pesquisa, mesmo com ajuste do pH afluente ao sistema e até recomendaram que fosse adotada a separação de fases para a digestão anaeróbia. Mai (2006) conseguiu alcançar grande eficiência de remoção no tratamento da manipueira de fecularia por reator UASB, recebendo efluente pré-tratado em um filtro anaeróbio de fluxo ascendente ou adicionando produtos químicos (NaOH e Na_2CO_3) para elevar a capacidade de tamponamento do sistema.

O reator utilizado na pesquisa de Colin *et al.* (2006) apresentou melhor eficiência de remoção de DQO, quando comparado à Fase I operada na CAHC, não apresentando acúmulo de ácidos, mesmo sem utilizar correção de pH, com DQO aplicada de 5 g.L^{-1} e TDH de 0,4 dia. A configuração por eles adotada consistiu de um reator anaeróbio preenchido com bambu, com fluxo horizontal, de forma semelhante à CAHC, que atingiu eficiências de remoção de DQO próximas aos de Colin *et al.* (2006) somente após a fase II do experimento, e ainda utilizando maior TDH.

Muitos estudos realizados com separação física de fases foram bem sucedidos, apresentando elevados valores de remoção de DQO ao final do processo. No entanto, a maioria dos trabalhos apresentados na Tabela 3.6 (página 39) adotou o controle do pH, através da adição de produtos químicos (NaOH e/ou NaHCO_3). Sampaio (1996) corrigiu o pH nos afluentes dos dois reatores utilizados, aplicando baixas concentrações de DQO afluente (para manipueira de farinha). Oliveira (2003) também adotou a correção de pH, atingindo o valor máximo de remoção de DQO de 72% no reator metanogênico, porém trabalhando com valores de COV mais elevados.

Bonifácio *et al.* (1998) operaram com faixas de concentração de DQO próximas às fases V e VI da CAHC, e alcançou o valor de 96% de remoção média de DQO, porém, também corrigindo o pH nos reatores acidogênico e metanogênico.

Quando Barana (2000) operou o reator metanogênico com TDH de 3 dias sem correção do pH, a máxima eficiência de remoção de DQO alcançada foi de 75%. O reator

perdeu a estabilidade quando a concentração de DQO foi de 53 g.L^{-1} , atingindo o pico de acidez volátil no seu efluente de $11.230 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$, com relação AV/AL muito elevada (8,0).

Por outro lado, no estudo realizado por Feiden (2001) em escala piloto e sem correção de pH, a COV aplicada de $3,35 \text{ g.L}^{-1}$ no reator metanogênico (TDH de 2,8 dias) provocou acidificação, atingindo uma remoção de DQO de apenas 23%, pH de 5,58, e relação AV/AL igual a 1,84. No presente trabalho, não se alcançou a carga orgânica máxima que provocasse a inibição ou perda das arqueas metanogênicas presentes na CAHC, sendo que, a máxima COV testada foi de $6,4 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Uma pesquisa diferenciada, que forneceu base para o presente estudo, foi realizada por Ribas & Cereda (2003), que avaliaram a estabilização da manipueira de farinha comparando pedras de calcário e NaOH. A estabilização da manipueira foi atingida com calcário em 4 dias, enquanto a estabilização com NaOH ocorreu em 9 dias, para pH igual a 6,0, operando em batelada. Também, as autoras afirmaram que o custo do calcário, segundo a avaliação realizada, correspondeu a 1,27% do custo do NaOH utilizado, sendo o calcário mais indicado para uso durante a estabilização da manipueira na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia. Durante a estabilização, foram alcançados valores elevados de alcalinidade e acidez volátil, mantendo a relação AV/AL em torno de 1,3, e a remoção de DQO foi baixa (13%).

Os efluentes da CAHC apresentaram valores de pH mais altos, em todas as fases avaliadas. Porém, cabe ressaltar que o estudo realizado por Ribas & Cereda (2003) adotou elevadas concentrações de DQO ($130 \text{ a } 135 \text{ g.L}^{-1}$) e foi operado em batelada. Quanto ao desempenho da fase metanogênica, a remoção de DQO foi baixa (38%) e a relação AV/AL (0,9) se manteve acima do esperado para esta fase da digestão anaeróbia (0,1 a 0,3), indicando que ainda ocorreu acúmulo de ácidos no reator metanogênico. A CAHC operou em fase única, e atingiu altas eficiências de remoção, no entanto, com concentrações de DQO consideravelmente inferiores às aplicadas no trabalho das autoras, mas suficientemente alta para tratar manipueira de fecculárias.

Na presente pesquisa, não foi possível efetuar um balanço de DQO, em nenhuma das fases avaliadas. No entanto, os resultados indicaram que, para as fases de III a VI, houve conversão de DQO à metano e gás carbônico, confirmada pelo teste efetuado usando o protocolo da AME, realizado com manipueira como substrato e a suspensão desenvolvida na CAHC, que forneceu uma produção de metano de $0,74 \text{ gDQO-CH}_4.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (representando a conversão de 3 gDQO.L^{-1} em 4 dias). Neste teste não foi possível quantificar os SVT para o

cálculo da AME, tendo em vista a grande interferência do substrato na suspensão, com alta concentração de SVT. A remoção de DQO média nestas fases igual a 81%, e considerando um valor máximo de remoção não biológica de 15% (valor obtido nos testes preliminares), resulta que pelo menos 66% da DQO foi convertida a AGV e/ou H_2/CO_2 e posteriormente a metano. A porcentagem de DQO não removida foi de 19%, sendo 8,3% em média (da DQO aplicada) correspondente a AGV.

Os resultados da fase I, onde a remoção da DQO foi mais elevada (47% em média) que a observada em reatores acidogênicos citados na literatura, e a proporção de AGV liberado no efluente mais baixa (19% da DQO aplicada), sugerem a provável conversão de uma pequena parcela de DQO à metano, e/ou formação dos gases provenientes da fase acidogênica (gás carbônico e hidrogênio). Cabe ressaltar que os tempos de duração de todos os experimentos da fase I foram considerados pequenos para avaliação plena do comportamento do sistema em cada TDH, considerando a ocorrência dos processos biológicos, que geram a necessidade de tempo para os microrganismos mais especializados se desenvolverem, o que ocorreu nas fases seguintes (Fases de III a VI).

6.3.1. Aplicação dos indicadores de tratabilidade do sistema

Os dados das fases III, IV e V foram padronizados e utilizados nas equações do Indicador de digestão anaeróbia e Indicador operacional do sistema, anteriormente obtidos por análise fatorial, na fase I deste trabalho. Os resultados estão apresentados na Figura 6.5, com os intervalos de valores de DQO aplicada.

Observa-se que os dados obtidos nas fases com o TDH de 2,5 dias, mantiveram comportamento semelhante ao obtido com os dados da fase I. Os valores negativos do $I_{D.A}$ (entre os pontos nº 10 e 13 do eixo das abscissas) representaram os mais baixos valores de pH atingidos e elevados valores de AV e AI, que ocorreram no início da fase IV, quando se elevou a carga orgânica, e conseqüentemente houveram as menores eficiências de remoção de DQO (entre 37 e 50%). Nota-se que a maioria dos valores de $I_{D.A}$ permaneceram positivos, e próximos de zero. Já para o $I_{O.S}$ os valores tornaram-se positivos a partir do ponto nº10 do eixo das abscissas, quando os valores de AL e AP aumentaram, no sistema, em um mesmo TDH, com o aumento de COV aplicada, o que representou uma boa resposta do sistema.

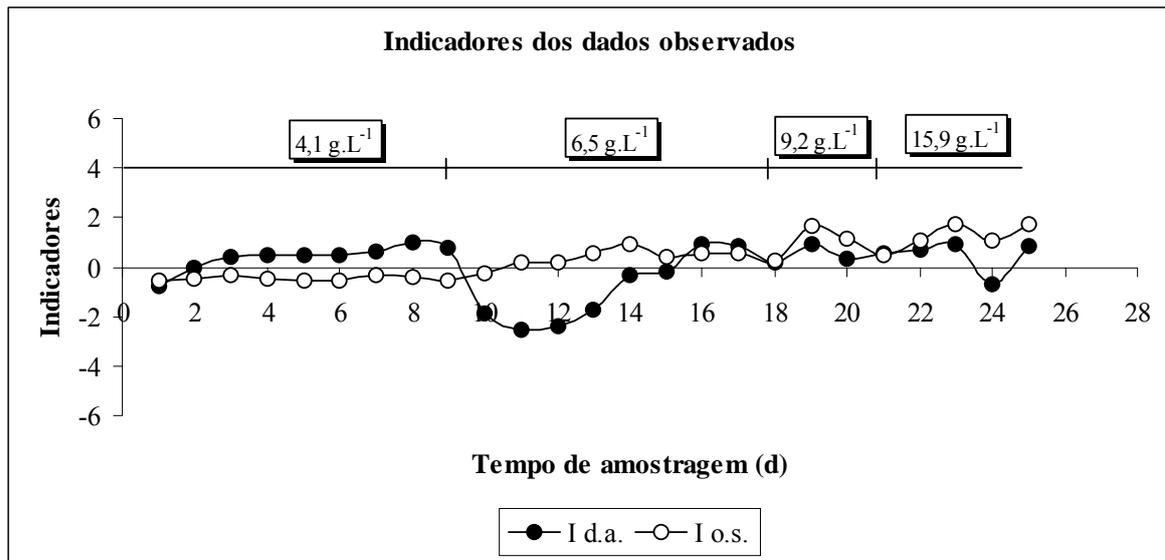


FIGURA 6.5 - Comportamento dos dados observados nas fases III, IV, V e VI expressos através dos indicadores de tratabilidade do sistema.

Ainda, uma vez que não se variou mais o TDH aplicado, foi realizada outra análise fatorial, para monitoramentos da CAHC sem esta variável. Assim, foram encontrados os fatores (Tabela 6.2) com suas respectivas cargas fatoriais, através dos dados padronizados, utilizando-se o método dos componentes principais, com rotação Varimax, e normalização de Kaiser.

TABELA 6.2 - Matriz componente rotacionada para os dados da fase III a VI.

Parâmetros	Fatores	
	1	2
Alcalinidade intermediária	-0,983	0,080
Acidez volátil	-0,980	0,086
pH	0,870	0,207
% remoção de DQO	0,856	0,177
Alcalinidade total	-0,174	0,984
Alcalinidade parcial	0,589	0,798

O fator 1 explicou 63,23% da variância dos dados, e o fator 2 explicou 28,24% da variância dos dados, totalizando 91,45%. As eq. (6.4) e (6.5) foram obtidas utilizando os coeficientes apresentados na matriz dos escores fatoriais, na Tabela (C.2) do Apêndice C.

$$I_{D.A.}^* = 0,222 \cdot pH + 0,220 \cdot R_{DQO} - 0,274 \cdot AV - 0,274 \cdot AI \quad (6.5)$$

$$I_{O.S.}^* = 0,615 \cdot AL + 0,443 \cdot AP \quad (6.4)$$

onde:

pH = valores de pH padronizados;

R_{DQO} = porcentagem de remoção de DQO padronizada;

AV = valores de AV padronizados;

AI = valores de AI padronizados;

AL = valores de AL padronizados;

AP = porcentagem de remoção de DQO padronizada;

A Figura 6.6 mostra o comportamento dos novos indicadores obtidos sem a variável TDH, com os indicadores obtidos na fase I, expressando os mesmos dados observados.

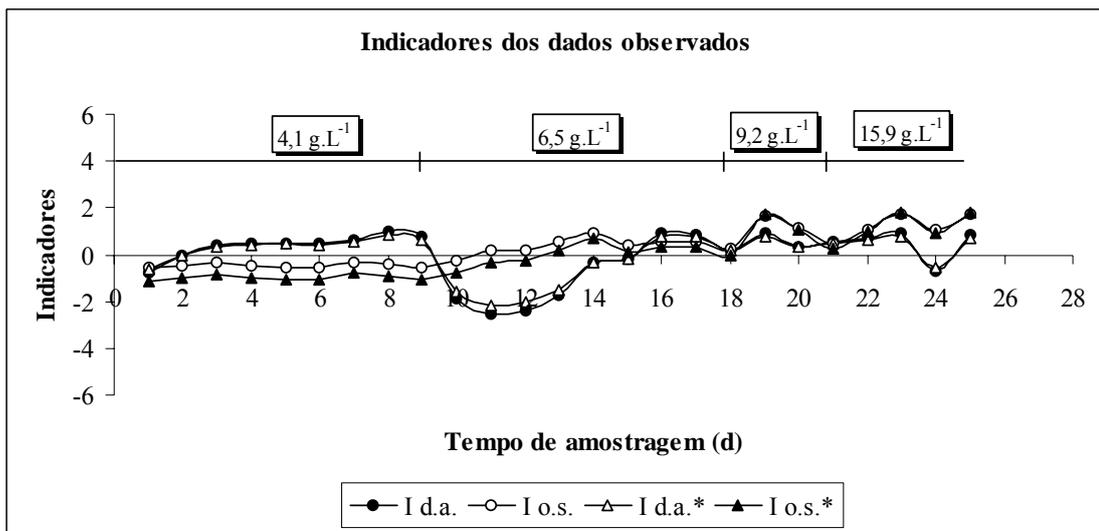


FIGURA 6.6 - Comparação do $I_{D.A.}$ e $I_{O.S.}$ obtidos na fase I, e dos $I_{D.A.*}$ e $I_{O.S.*}$ obtidos com os dados das fases III, IV, V e VI e sem a variável TDH.

Os dados observados expressos nos novos indicadores seguiram praticamente os mesmos comportamentos da Figura 6.5. Isto mostra que todos os indicadores obtidos puderam ser utilizados para a interpretação do conjunto de parâmetros de monitoramento da CAHC, com e sem variação no TDH aplicado. Neste sentido, os indicadores de digestão anaeróbia e indicadores operacionais do sistema, poderão ainda ser úteis para o monitoramento de sistemas similares, operando em condições semelhantes às da CAHC, ou mesmo na sua implementação em escala real.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Na presente pesquisa, os testes preliminares realizados permitiram confirmar a rápida acidificação que a manipueira sofre, naturalmente, em repouso, antes de adentrar o sistema de tratamento.

Baseado em estudos prévios, a idéia inicial era de que a CAHC operasse como um reator acidogênico, e a presença das pedras de calcário iriam conferir alcalinidade suficiente para que houvesse a fase metanogênica em outro reator. No entanto, a CAHC apresentou tendências a operar como um reator de fase única, apresentando eficiências de remoção de DQO de até 56%, com 45% de alcalinidade parcial (bicarbonato) em relação à alcalinidade total, e a concentração de ácidos graxos voláteis no efluente foi menor do que o esperado para um reator acidogênico (19% da DQO aplicada), mas se mostrou ainda elevada para um reator de fase única, dada a COV aplicada ($3,5 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). A relação AV/AL foi em média de 0,7. Os valores de alcalinidade total e parcial aumentaram com o aumento do TDH, enquanto a acidez volátil, AGV e alcalinidade intermediária decresceram.

A análise de correlação entre os parâmetros e a análise fatorial permitiram confirmar as intercorrelações entre os parâmetros analisados, e todos eles apresentaram grande relevância para o monitoramento do sistema. Os dados de acidez volátil foram estatisticamente iguais aos de ácidos graxos voláteis, a alcalinidade parcial apresentou elevada correlação com a alcalinidade total e o TDH (pela presença das pedras de calcário e contato com a biomassa presente), enquanto a alcalinidade intermediária se correlacionou fortemente com a acidez volátil e AGV. As equações dos indicadores da digestão anaeróbia e operacional obtidas foram relevantes para o entendimento do conjunto de parâmetros analisados simultaneamente.

A determinação do TDH (2,5 dias), em função dos maiores valores de alcalinidade parcial, da tendência à estabilização apresentada nas curvas de regressão para o pH, AP e AV, e também pela análise fatorial, forneceu um alicerce para que fosse iniciada uma etapa de operação contínua, sem a variação do TDH (fase II) na qual ocorreu a adaptação inesperada dos microrganismos.

Nas demais fases do experimento, os incrementos de concentrações de DQO cada vez mais elevadas (2 g.L^{-1} até 16 g.L^{-1}), demonstrou que a CAHC assimilou de forma positiva as variações, promovendo alcalinidade total mais elevada com 80% de alcalinidade parcial e pH mais adequado para as arqueas metanogênicas (7,4), com elevadas eficiências de remoção de

DQO (81%). Os valores de acidez volátil no efluente foram baixos e a relação AV/AL se manteve em média de 0,2, dentro da faixa considerada ideal para reatores estáveis, segundo a literatura. A máxima COV aplicada neste experimento foi de 6,4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹.

A presença das pedras de calcário foi de fundamental importância para desencadear a digestão anaeróbia, conferindo alcalinidade ao sistema, através de reações químicas com o CO₂ e H⁺ liberados na fase acidogênica, e proporcionando condições para que ocorressem as reações bioquímicas que degradam o substrato até a formação de metano e gás carbônico, principalmente. Não foi possível quantificar a proporção de alcalinidade bicarbonato fornecida pelo calcário e aquela proporcionada pela biomassa presente na CAHC (através da própria ocorrência da digestão anaeróbia).

Os indicadores da digestão anaeróbia, assim como os indicadores operacionais do sistema, obtidos tanto na fase I quanto nas demais fases, foram úteis para se interpretar o monitoramento da CAHC de forma conjunta, objetivo desta ferramenta estatística. Esses indicadores permitiram uma visualização mais clara da resposta do sistema frente às variações de COV.

Nesta pesquisa não foi quantificado a dissolução das pedras de calcário, e recomenda-se a realização de um estudo quantitativo que indique tanto este consumo, quanto o período necessário para reposição e/ou reabastecimento do leito da CAHC. Também, recomenda-se a adaptação de coletores de gases no sistema, de forma a se monitorar a produção do biogás e a sua composição.

Também há necessidade de se realizar um estudo microbiológico, para identificação dos microrganismos responsáveis pela degradação da manipueira, dentro das condições estabelecidas para a CAHC.

Dadas as condições operacionais do sistema, o grupo de pesquisa do DHT/UFMS pretende dar continuidade à pesquisa, implementando menores TDH na CAHC, após a sua melhor adaptação, de forma a se avaliar a possibilidade de redução do TDH aplicado e aumento da COV, além da otimização da configuração do reator para viabilizar o aproveitamento do biogás.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM. Associação Brasileira de Produtores de Mandioca. **Produção, mercado consumidor e exportações do amido**. Disponível em: <http://www.abam.com.br>. Acesso em 16/04/2007.

AISSE, M.M. **Sistemas econômicos de tratamento de esgotos sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2000.

ANNASCHHATRE, A.P.; AMATYA, P.L. UASB Treatment of tapioca starch wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v.126, n.12, p.1149-1152, 2000.

ANNASCHHATRE, A.P.; AMORNKAEW, A. Upflow anaerobic sludge blanket treatment of starch wastewater containing cyanide. **Water Environment Research**, v.73, n.5, p.622-632, 2001.

ANDERSON, G.K.; KASAPGIL, B.; INCE, O. Comparison of porous and non-porous media in upflow anaerobic filters when treating dairy wastewater. **Water Research**, v.28, n.7, p.1619-1624, 1994.

ARAKAKI, T., MUCCI, A. A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25 °C and 1 atm total pressure. **Aquatic Geochemistry**, v.1, n.1, p.105-130, 1995.

ARIAS, E.R.A.; ARIAS, S.M.S.; MARTINS, C.S.; PEREIRA, F.A.R.; OTSUBO, A.A. Avaliação da produtividade e da matéria seca de raízes em seis cultivares de mandioca tipo indústria, em Campo Grande, MS. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, Campo Grande, 2005. **Anais...** Disponível em: <<http://www.suct.ms.gov.br/mandioca/trabalhos/trabalhos.html>>. Acesso em: 05 de março de 2007.

BALTA, A.D. de B; CEREDA, M.P. Cassava free cyanide analysis using KCN or acetone-cyanidrin as patern. In: INTERNATIONAL MEETING ON CASSAVA BREEDING, BIOTECHNOLOGY AND ECOLOGY, 1., Brasília. **Anais...** p.132, Cassava improvement to enhance livelihoods in sub Saharan Africa and Northwest Brasil. Brasília, Federação Universidade de Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006.

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) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

_____. Digestão anaeróbia de manipueira. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.151-169, 2000a. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

_____. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica**. Botucatu, 2000b. 95p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

BARRETO, R.J.R.; FARIAS, R.O.; SOUZA, C.S.; SANTOS, A.A.; MARQUES, J.J.; RAMOS, A.L.D. Otimização da relação água/massa utilizada para produção de fécula de

mandioca. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, Campo Grande, 2005. **Anais...** Disponível em: <<http://www.suct.ms.gov.br/mandioca/trabalhos/trabalhos.html>>. Acesso em: 12 de junho de 2007.

BOGGIANI, P.C.; COIMBRA, A.M. – Quaternary limestone of the pantanal area. Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. Campo Grande, v.67, n.3, p. 343-349, 1995.

BOGGIANI, P.C.; CLEMENTE, J. A questão do licenciamento ambiental de empreendimentos turísticos no Planalto da Bodoquena - Mato Grosso do Sul - Dourados/MS. **Revista de Geografia**, n.9, p.24-32, 1999.

BONIFÁCIO, A.L.E.; COSTA, R.T.; TAVARES, C.R.G.; BERGAMASCO, R. Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos em processo com separação física de fases. In: **II REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE**. Florianópolis, 1998.

BORGES, M.F.; FUKUDA, W.M.G.; ROSSETTI, A.G. Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.11, p.1559-1565, 2002.

BOURLEGAT, C.A.; VALLE, P.C.S. Potencialidades endógenas do arranjo produtivo local da fécula de mandioca no Vale do Ivinhema, MS. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, Campo Grande, 2005. **Anais...** Disponível em: <<http://www.suct.ms.gov.br/mandioca/trabalhos/trabalhos.html>>. Acesso em: 06 de março de 2007.

CAMPOS, A.T.; DAGA, J.; RODRIGUES, E.E.; FRANZENER, G.; SUGUIY, M.M.T.; SYPPERRECK, V.L.G. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, v.26, n.1, p.235-242, 2006.

CARVALHO, V.D.; CARVALHO, J.G. Princípios Tóxicos da Mandioca. *Inf. Agropec.*, v.5, p.82-88, 1979. Citado por PANTAROTO, S.; CEREDA, M.P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.38-47, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

CARVALHO, F.M.; SANTOS, A.; VIANA, A.E.S.; LOPES, S.C.; EGLER, P.G. Avaliação da atividade poluidora da manipueira na bacia do rio santa rita, em Vitória da Conquista, BAHIA. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, Campo Grande, 2005. **Anais...** Disponível em: <http://www.suct.ms.gov.br/mandioca/trabalhos/trabalhos.html>. Acesso em: 06 de março de 2007.

CASSEB, M.M.S. **Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, em escala piloto, tratando esgotos sanitários da cidade de Belo Horizonte**. Belo Horizonte, 1996. 128p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

CEREDA, M.P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização**

da mandioca. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.13-37, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

_____. **Resíduos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Paulicéia, p.11-50, 1994.

_____. Valorização dos resíduos como forma de reduzir custos de produção. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE RAÍZES TROPICAIS, São Pedro, 1996. **Anais...** São Pedro: Centro de Raízes tropicais e Sociedade Brasileira de Mandioca, v.1, p.25-43, 1996.

CEREDA, M.P., BONET, A.F, VALLES, S., ALBEROLA, J. Tratamento anaeróbico em duas fases, de suspensões amiláceas II: fase metanogênica: influência da adição de CN⁻. **Review Microbiology**, v.21, n.1, p.73-78, 1990.

CEREDA, M.P.; BRASIL, O.G.; FIORETO, A.M.C. Microrganismos com respiração resistente ao cianeto isolados de líquido residual de fecularia. **Phyton**, v.41, n.12, p.197-201, 1981.

CEREDA, M.P.; FLORS, A.; VALLÉS, S.; ALBEROLA, J. Tratamiento anaerobio en dos fases de suspensiones amiláceas: I - Fase acidogenica. **Revista de agroquímica y tecnología de alimentos**, v.26, n.1, p.101-108, 1986.

CEREDA, M.P.; MATTOS, M.C.Y. Linamarin – the toxic compound of cassava. In: **Journal of Venomous Animals and Toxins**, v.2, n.1, p. 06-12, 1996.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. Farinhas e derivados. In: CEREDA, M.P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino Americanas**. v.3. São Paulo: Fundação Cargill, p.576-621, 2003. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFMG, 1997.

CHUA, H.; HU, W.F.; YU, P.H.F.; CHEUNG, M.W.L. Responses of an anaerobic fixed-bed film reactor to hydraulic shock loadings. **Bioresource Technology**, v.61, n.1, p.79-83, 1997.

COBB, S.A.; HILL, D.T. A comparative analysis of two synthetic media for suspended particle-attached growth anaerobic fermentation. **Transactions of the ASAE**, v.32, n.1, p.223-231, 1989.

COLIN, X.; FARINET, J.L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support, **Bioresource Technology**, v.28, n.8, p.1602-1607, 2006.

CONCEIÇÃO, A.J. **A mandioca**. São Paulo: Nobel, 1987.

CORBELLINI, P.A. Estudos preliminares sobre a digestão anaeróbia em duas fases com substrato sintético à base de glicose. **Revista de Bio-Engenharia Sanitária e Ambiental**, III, n.1, p.11-21, 1994.

COSTA NETO, P.L.O. **Estatística**. São Paulo: Edgard Blücher, 1977.

COUDRAIN-RIBSTEIN, A., GOUZE, P.H., de MARSILY, G. Temperature-carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers. **Chemical Geology**, v.145, p.73-89, 1998.

CRAVEIRO, A.M. **Desempenho e estudos cinéticos de biodigestores híbridos com diferentes porcentagens de enchimento**. São Paulo, 1994. 246p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

CRAVOTTA, C.A.; TRAHAN, M.K. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. **Applied Geochemistry**, v.14, p.581-606, 1999.

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

DAMASCENO, S.; CEREDA, M.P.; PASTORE, G.M.; OLIVEIRA, J.G. Compostos de aroma por *geotrichum fragrans* cultivado em manipueira. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.96-107, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

KUNZ, D.A.; NAGAPPAN, O.; SILVA-AVALOS, J.; DELONG, G.T. Utilization of Cyanide as Nitrogenous Substrate by *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764: Evidence for Multiple Pathways of Metabolic Conversion. **Applied and Environmental Microbiology**, v.58, n.6, p.2022-2029, 1992.

DEL BIANCHI, V. **Balço 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) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

ERNST, W. G. **Minerais e rochas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1969. (Série de textos básicos de geociência)

FALLON, R.D.; COOPER, D.A.; SPEECE, R.; HENSON, M. Anaerobic Biodegradation of Cyanide Under Methanogenic Conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v.57, n.6, p.1656-1662, 1991.

FAO/WHO. Food and Agriculture Organization of the United Nations / World Health Organization. 1991. Citado por PANTAROTO, S. **Isolamento, seleção, identificação e avaliação de microrganismos aeróbios *in situ*, com habilidade à biodegradação de linamarina**. Botucatu, 2001. 128p. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônomicas da Universidade Estadual Paulista.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Major food and agricultural commodities and producers**. 2005. Disponível em: <<http://www.fao.org/es/ess/top/commodity.html?lang=en&item=125&year=2005>>. Acesso em: 13 de junho de 2007.

FEIDEN, A. Avaliação da eficiência de lagoas de tratamento de resíduos líquidos. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.186-201, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

_____. **Tratamento de águas residuárias de indústria de fécula de mandioca através de biodigestor anaeróbio com separação de fases em escala piloto**. Botucatu, 2001. 90p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

FERNANDES Jr, A. **Digestão anaeróbia de manipueira em separação de fases: cinética da fase acidogênica**. Botucatu, 1995. 140p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

_____. **Ocorrência de instabilidade e forma de seu controle na digestão anaeróbia de manipueira, em reator de bancada de mistura completa**. Botucatu, 1989. 118p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, 1989.

_____. Tratamentos físicos e biológicos da manipueira. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p. 138-150, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

FERNANDES Jr., A; CEREDA, M.P. Controle da instabilidade da digestão anaeróbia de manipueira em reator de mistura completa – I. Neutralização do substrato. **Energia na Agricultura**, v.5, n.1, p.5-10, 1990.

_____. Influência no tempo de retenção hidráulica (TRH) sobre a fase acidogênica da digestão anaeróbia de manipueira. **Energia na Agricultura**, v.11, n.2, p.1-4, 1996.

CORAUCCI FILHO, B.; BROLEZE, S.T.; STEFANUTTI, R.; FIGUEIREDO, R.F.; NOUR, R.A.; VIEIRA, C.B.; OGAWA, M.R.M.; PIRES, M.S.G.; SIVIERO, A.R. Avaliação da patogenicidade do feno produzido em um sistema de pós-tratamento de efluente anaeróbio por disposição controlada no solo. In: CHERNICHARO, C.A.L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: coletânea de trabalhos técnicos**. v.2. Belo Horizonte: PROSAB, p.21-28, 2001.

FORESTI, E. Desenvolvimento de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL - DESENVOLVIMENTO DE REATORES ANAERÓBIOS. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos. 1990. Citado por KOETZ, P.R.; FARIA, O.L.V.; NUNES, W.A. Tratamento de efluentes homogeneizados de curtume por digestão anaeróbia em reatores de fluxo ascendente. In: **Revista Brasileira de Agrociência**, v.1, n.1, p.23-29, 1995.

_____. Fundamentos do Processo de digestão anaeróbia. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO: TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES. Montevideo, Uruguay. **Anais...** p.97-110, 1994. Citado por CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFMG, 1997.

FORESTI, E.; FLORENCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, p. 29-52, 1999.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido**. v.1. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

FUKUZAKI, S.; NISHIO, N.; NAGAI, S. Kinetics of the methanogenic fermentation of acetate. **Applied and Environmental Microbiology**, v.56, n.10, p.3158-3163, 1990.

GAMEIRO, A.H. **Mandioca: de alimento básico à matéria-prima industrial**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, 2p. 2002. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/imprensa>>. Acessado em: 10 de abril de 2007.

GIRAUD, E., GOSSELIN, L., RAIMBAULT, M. Degradation of cassava linamarin by lactic acid bacteria. **Biotechnology Letters**, v.14, n.7, p. 593-598, 1992.

GONÇALVES, C.R. **Alguns aspectos da cadeia produtiva da mandioca em Mato Grosso do Sul**. 6p., 2003. In: SEPROTUR. Secretaria de Estado de Desenvolvimento Agrário, de Produção, da Indústria, do Comércio e do Turismo. Disponível em: <<http://www.seprotur.ms.gov.br/resources/artigomandioca.doc>>. Acessado em: 05 de junho de 2007.

GRANCO, G.; ALVES, L.R.A., FELIPE, F.I. Descrição de alguns entraves na comercialização de farinha de mandioca no Brasil. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, Campo Grande, 2005. **Anais...** Disponível em: <<http://www.suct.ms.gov.br/mandioca/trabalhos/trabalhos.html>>. Acesso em: 07 de março de 2007.

GRAVATÁ, A G. Aproveitamento industrial da manipueira (resíduo da fábrica de farinha de mandioca). São Paulo: Chac. Quint. v.74, p.82-4, 1946. Citado por: CEREDA, M.P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.13-37, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

GOUZE, P.; COUDRAIN-RIBSTEIN, A. Chemical reactions and porosity changes during sedimentary diagenesis. **Applied Geochemistry**, v.17, p.39-47, 2002.

HAIR, J.F.Jr.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L.; BLACK, W.C. **Análise multivariada de dados**. 5ed. Porto Alegre: Bookman. 2005.

HARRIS, R., KNOWLES, C. J. Isolation and growth of a *Pseudomonas* species that utilizes cyanide as a source of nitrogen. **J. Gen. Microbiol.**, v.129, n.4, p.1005-1011, 1983. Citado por PANTAROTO, S. **Isolamento, seleção, identificação e avaliação de microrganismos aeróbios *in situ*, com habilidade à biodegradação de linamarina**. Botucatu, 2001. 128p. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista.

HENZE, M.; HARREMOES, P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors- a literature review. **Water Science and Technology**, v.15, p.1-101, 1983.

HILL, D.T.; BOLTE, J.P. Bioretentive properties of synthetic media for anaerobic digestion of animal waste. **Biological Wastes**, v.35, n.2, p.711-715, 1991.

HOPE, K.M., KNOWLES, C.J. The anaerobic utilisation of cyanide in the presence of sugars by microbial cultures can involve an abiotic process. **FEMS Microbiol. Lett.**, v.64, p.217-220, 1991.

HOWELER, R. Cassava in Ásia: Present Situation and its Future Potential in Agro-Industry. CIAT Cassava Office for Ásia, Department of Agriculture, Bangkok. Thailand, 2003. Citado por FELIPE, F.I. **A indústria de mandioca na Ásia**. In: ABAM. Associação Brasileira de Produtores de Mandioca. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/artigos.php>>. Acesso em: 26 de março de 2007.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home>>. Acesso em: 10 de junho de 2007.

JENSEN, H.L.; ABDEL-GHAFAR, A.S. Cyanuric acid as nitrogen sources for microorganisms. *Arch. Microbiol.*, v.67, p.1-5, 1979. Citado por PANTAROTO, S.; CEREDA, M. P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, p.38-47, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

JENKINS, S.R., MORGAN, J.M., ZHANG, X. Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. **Journal Water Pollution Control Federation**, v.63, n.1, p.28-34, 1991.

JESUS V.S.; MORAES, C.F.; TELLES, F.F.F.; SEDIYANA, C.S. Teor de ácido cianídrico nas folhas e raízes de dez variedades de mandioca *Manihot esculenta* GRANTZ, durante o primeiro ciclo. **Revista Brasileira da Mandioca**, v.5, p.83-90, 1986.

KATO, M.T.; FLORENCIO, L. Pós-tratamento de efluente anaeróbico em lagoa de polimento. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – Coletânea de trabalhos técnicos**. v.2. Belo Horizonte: PROSAB, p.59-68, 2001.

KATO, M.T.; ANDRADE NETO, C.O.; CHERNICHARO, C.A.L.; FORESTI, E.; CYBIS, L.F. Configurações de Reatores Anaeróbios. In: CAMPOS, J.R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, p. 53-99, 1999.

KAUFMANN, G.; DREYBRODT, W. Calcite dissolution kinetics in the system $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ at high undersaturation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v.71, p.1398-1410, 2007.

KEARSLEY, M.W.; TABIRI, J.N. The enzymic hydrolysis of starch containing crops. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, v.12, n.4, p.199-202, 1979. Citado por EDUARDO, M. P. **Hidrólise enzimática de mandioca e puba para a obtenção de xarope de maltose**. Piracicaba, 2002. 54p. Dissertação (mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

KELLNER, E.; PIRES, E.C.; **Lagoas de estabilização: projeto e operação**. Rio de Janeiro: ABES, 1998.

KISAALITA, W.S.; PINDER, K.L.; LO, K.V. Acidogenic fermentation of lactose. **Biotechnology Bioengineering**, v.30, p.88-95, 1987.

KNOWLES, C.J.; BUNCH, A.W. Microbial cyanide metabolism. *Adv. Microb. Physiol.*, v.27, p.73-111, 1986. Citado por PANTAROTO, S.; CEREDA, M. P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.38-47, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

KORFALI, S.I.; DAVIES, B.E. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers. **Advances in Environmental Research**. v.8, p.599-612, 2004.

KUNZ, D.A., CHEN, J., PAN, G. Accumulation of α -keto acids as essential components in cyanide assimilation by *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764. **Applied and Environmental Microbiology**, v.64, n.11, p.4452-4459, 1992.

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 H_2 and acetate. **Environmental Science Technology**, v.26, p.369-376, 1992.

LACERDA, T.H.M. **Estudo cinético da fase metanogênica de substrato de manipueira**. Botucatu, 1991. 114p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

LAMO, P.R.; MENEZES, T.S.B. Bioconversão das águas residuárias do processamento de mandioca para a produção de biomassa. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v.10, p. 1-14, 1979.

LEGRAS, J.L.; JORY, M., GALZY, P. Detoxification of cassava pulp using *Brevibacterium* sp R312. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.33, p.529-533, 1990.

LETTINGA, G.; HOBMA S. W.; KLAPWIJK, A.; VAN VELSEN, A.F.M.; DE ZEEUW, W.J. Use of the upflow sludge blanked (USB) reactor concept for biological wastewater treatment. **Biotechnology Bioengineering**, v.22, p. 699-734, 1980.

LETTINGA, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. In: **Antonie van Leeuwenhoek**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, v.67, p.3-28, 1995.

LETTINGA, G.; HULSHOFF-POL, L.; ZEEMAN, G. **Biological wastewater treatment: lecture notes**. Part I Anaerobic wastewater treatment. Sub-department of environmental technology. Landbouwwuniversiteit Wageningen, 1998.

LIEDL K.R.; SEKUSAK S.; MAYER E. Has the dimer of carbonic acid a lower energy than its constituents water and carbon dioxide? **Journal American Chemical Society**, v.119, p. 3782-3784, 1997.

LIER, J.B.V.; TILCHE, A.; AHRING, B.K.; MACARIE, R.; DOHANYOS, M.; HULSHOFF-POL, L.W.; LENS, P.; VERSTRAETE, W. New perspectives in anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, v.43, n.1, p. 1-18, 2001.

LIMA, J.W.C. **Análise ambiental: processo produtivo de polvilho em indústrias do extremo sul de Santa Catarina**. Florianópolis, 2001. 149p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

LOEHR, R.C. Pollution Control for Agriculture. 2.ed. Orlando: Academic Press. p.65-120, p.221-64, 1984. Citado por IAMAMOTO, C.Y.; OLIVEIRA, R.A.; LUCAS Jr, J. Alcalinidade como medida de monitoramento do desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.22, n.1, p.118-126, 2002.

MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A.; ANDRE, A.C.; GODOY, A.M.; FERREIRA, J.A.;GALEMBECK, T.;NARDY, A.J. R.;ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M.A. F. **Enciclopédia Multimídia de Minas e Atlas de Rochas**. [on line]. Disponível em: <WWW.URL:http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Acesso em: 12 de junho de 2007.

MAI, H.N.P. **Integrated treatment of tapioca processing industrial wastewater: based on environmental bio-technology**. Wageningen, 2006. 177p. (PhD-thesis) Wageningen University.

MEEUSSEN, J.C.L., VAN RIEMSDIJK, W.H., VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. Transport of complexed cyanide in soil. **Geoderma**, v.67, p.73-85, 1995.

MORAES, L.M. **Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lodos de esgoto provenientes de reatores anaeróbios sequenciais**. Campinas, 2005. 164p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.

MOTTA, L.C. **Utilização de Resíduos de Industrialização de Farinha de Mandioca em Digestão Anaeróbia**. Botucatu, 1985, 119p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

MOTTA, L.; CEREDA, M.P. Utilização de manipueira da mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) em digestão anaeróbia. **Energia na Agricultura**, v.2, p.25-33, 1986.

ANDRADE NETO, C.O.; CAMPOS, J.R. Introdução. In: CAMPOS, J.R. (Coord.). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Rio de Janeiro: ABES, p.01-28, 1999.

NILSSON, O., STERNBECK, J. A mechanistic model for calcite growth using surface speciation. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v.63, p.217-255, 1999.

OKE, O.L. The role of hydrocyanic acid in nutrition. *World Rev. Nutr. Dietetics*, v.11, p.170-198, 1969. Citado por PANTAROTO, S.; CEREDA, M.P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.38-47, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

OLIVEIRA, R.A.; FORESTI, E. Balanço de massa de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.3, p.807-820, 2004.

OLIVEIRA. S.S. **Metabolismo da linamarina em reator de digestão anaeróbia com separação de fases**. Botucatu, 2003. 88p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

OTSUBO, A.A.; MELO FILHO, G.A. **Evolução da cultura da mandioca em Mato Grosso do Sul**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 1999. 32p. (Embrapa Agropecuária Oeste. Circular Técnica, 1).

PÁDUA, H.B. **O sumiço e o aparecimento das águas – Bonito/MS. Br. Série Águas Especiais – Bonito/Serra da Bodoquena**. n.5, 2003. Disponível em: <<http://www.bonito-ms.com.br/site/noticias1.asp?id=25>>. Acessado em: 13 de junho de 2007.

PANTAROTO, S.; CEREDA, M.P. Linamarina e sua decomposição no ambiente. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. v.4. São Paulo: Fundação Cargill, p.38-47, 2000. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

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

PAWLOSKEY, U., RODA, L.S.A., TOSIN, M., HEISLER, I. **Curso de tratamento de efluentes industriais: industrialização de mandioca**. Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, 1991. 126p.

PONTELLO, C.J.; DAMASCENO, S.; QUEIROZ, M.M.F.; FAZOLO, A. Desempenho de uma lagoa anaeróbia com cobertura plástica tratando efluente de indústria de fécula de mandioca. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, Campo Grande, 2005. **Anais...** Disponível em: <<http://www.suct.ms.gov.br/mandioca/trabalhos/trabalhos.html>> Acesso em: 05 de março de 2007.

POPP, J.H. **Geologia geral**. 5ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

RAYBUCK, S.A. Microbes and microbial enzymes for a cyanide degradation. **Biodegradation**, v.3, p.3-18, 1992.

RIBAS, M.M.F. **Comparação da Estabilização da manipueira com calcário e NaOH na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia e uso do biofertilizante**. Botucatu, 2003. 84p. Tese (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

RIBAS, M.M.F.; CEREDA, M.P. Stabilization of cassava wastewater during acidogenic phase in anaerobic reactor with sodium hydroxide and two sizes of dolomitic limestone. **Journal of Root Crops**, v.29, n.2, p.1-6, 2003.

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

RIPLEY, L.E., BOYLE, W.C.; CONVERSE J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**. v.58, n.5, p.406-411, 1986. Citado por CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFMG, 1997.

RUSSELL, J.B. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981.

SALLES FILHO, S.L.M. **Um novo conceito operacional da biogênese do metano**. Botucatu, 1985. 85p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

SAMPAIO, B.M.L. **Viabilidade do processo de tratamentos de resíduo da industrialização da mandioca em sistemas de duas fases**. Maringá, 1996. 176p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá.

SANTIAGO, A.D.; ALENCAR, A.A.; FONTES, M.A.M.; LIMA, C.L.C. Levantamento exploratório da cadeia produtiva da farinha de mandioca no agreste de Alagoas. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, Campo Grande, 2005. **Anais...** Disponível em: <<http://www.suct.ms.gov.br/mandioca/trabalhos/trabalhos.html>> Acesso em: 06 de março de 2007.

SCHOSSELER, P.M., WEHRLI, B., SCHWEIGER, A. Uptake of Cu^{2+} by the calcium carbonate vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v.63, n.13/14, p.1955-1967, 1999.

SCHUROFF, I.A. **A cultura da mandioca e a agricultura familiar no Núcleo Lúcia Ivinhema MS**. Lavras, 2005. 41p. Monografia (pós-graduação *Lato Sensu*) Universidade Federal de Lavras.

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

SIRITUNGA, D.; SAYRE, R. Engineering cyanogen synthesis and turnover in cassava (*Manihot esculenta*). **Plant Molecular Biology**, v.56, p.661-669, 2004.

SNOEYINK, V.; JENKINS, D. Water Chemistry. New York: John Wiley and Sons, p.177-190, 1980. Citado por: TACONI K.A.; ZAPPI, M.E.; FRENCH, W.T.; BROWN, L.R. Feasibility of methanogenic digestion applied to a low pH acetic acid solution. **Bioresource Technology**, v.98, p.1579-1585, 2007.

SRIROTH, K.; PIYACHOMKWAN, K.; WANLAPATIT, S.; OATES, C.G. Cassava starch technology: the Thai experience. **Starch Starke**, v.52, p.439-449, 2000.

SPEECE, R.E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Nashville, Tennessee, Archae Press, 1996.

STROOT, P.G.; McMAHON, K.D.; MACKIE, R.I.; RASKIN, L. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions - I. Digester Performance. **Water Research**, v.35, n.7, p.1804-1816, 2001.

TAKAHASHI, M.; CEREDA, M.P. Métodos de avaliação do rendimento da manipueira na produção de metano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 4. Balneário de Camboriú, 1986. **Anais...**, p.72, 1986.

TESSELE, L.; MONTEGGIA, L. O.; ENGLERT, G. Materiais suporte alternativos para reatores anaeróbios de leito fluidizado inverso. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. ABES. Rio Grande do Sul, 2000. **Anais...**, p.9, 2000.

TORFS, K.; VAN GRIEKEN, R. Effect of stone thickness on run-off water composition and derived damage functions in ambient exposure experiments. **Atmospheric Environment**. v.30, n.1, p.1-8, 1996.

VAZOLLER, R.F. Sistemas de tratamento anaeróbio. In: **IV Curso de Tratamento Biológico de Resíduos**. Florianópolis/Santa Catarina. CBAB, MCT/CNPq, CPGEQ/UFSC, CDB. 23p., 1999.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos**. Campina Grande: Epgraf, PB, 1994.

VARTAK, D.R.; ENGLER, C.R.; McFARLAND, M.J. RICKE, S.C. Attached-film media performance in psychrophilic anaerobic treatment of dairy cattle wastewater. **Bioresource Technology**, v.62, p.79-84, 1997.

VELOSO, C.A.C.; BORGES, A.L.; MUNIZ, A.S.; VEIGAS, I.A.J.M. Efeito de diferentes materiais no pH no solo. **Scientia Agrícola**. v.49, n.1, p.123-128, 1992.

VILPOUX, O. **A cadeia de mandioca no Brasil**. Campo Grande: SEBRAE, 2006.

_____. Coordinations verticales entre entreprises transformatrices de manioc et producteurs agricoles, au sud du Brésil. Nancy, 1997. p. 233. Tesa de (Doutorado) Institut

National Polytechnique de Lorraine, Unité de Formation et de Recherche en Génie des Systèmes Industriels. Citado por CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. Farinhas e derivados. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. v.3. São Paulo, Fundação Cargill, p.576-621, 2003. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

_____. Processos de produção de fécula de mandioca: comparação Brasil, Tailândia e China. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, p.143-175, 2003. (Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas)

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. v.2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, 1996.

YANG, J.; SPEECE, R.E.; PARKIN, G.F.; GOSSET, J.; KOCHER, W. The respond of methane fermentation to cyanide and chloroform. *Progr. Wat Technol*, v.12, p.977-989, 1980. Citado por FERNANDES Jr, A. **Digestão anaeróbia de manipueira em separação de fases: cinética da fase acidogênica**. Botucatu, 1995. 140p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

WIEGANT, W.M.; LETTINGA, G. Thermophilic anaerobic digestion of sugars in upflow anaerobic sludge blanket reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v.27, n.11, p.1603-1607, 1985.

WIGHT C.A.; BOLDYREV A.I. Potential energy surface and vibrational frequencies of carbonic acid. **Journal of Physical Chemistry**, v.99, p.12125-12130, 1995.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M.P. Valuation of cassava processing residues the production of trichosporon sp biomass. **Exact and Soil Sciences, Agrarian S. and Engineering**, v.8, n.1, p.27-43, 2002.

ZOETEMEYER, R.J., MATTHIJSSEN, A.J. C.M., COHEN, A., BOELHOWER, C. Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process. **Water Research**, v.16, n.5, p.633-639, 1982.

APÊNDICE A

TABELA A.1 - Valores obtidos do afluente e efluente, nos diferentes TDH testados – Fase I.

Amostragem	pH af.	pH ef.	AL af.	AL ef.	AP af.	AP ef.	AI af.	AI ef.	AV af.	AV ef.	AGV af.	AGV ef.	DQO af.	DQO ef.
TDH = 4,6 dias														
Amostra 1	4,24	6,59	0	966	0	517	0	449	407	604	348	590	3,49	1,79
Amostra 2	3,95	6,64	0	1021	0	549	0	472	393	625	313	685	3,17	1,67
Amostra 3	3,94	6,66	0	1070	0	540	0	530	407	524	340	677	3,32	1,58
Amostra 4	4,05	6,63	0	929	0	496	0	433	393	509	403	498	2,80	1,62
Amostra 5	3,97	6,64	0	933	0	519	0	415	458	494			2,84	1,18
Média	4,03	6,63	0	984	0	524	0	460	412	551	351	613	3,12	1,57
TDH = 2,5 dias														
Amostra 1	3,93	6,48	0	1010	0	478	0	532	393	640	240	619	3,28	1,65
Amostra 2	3,82	6,57	0	1054	0	527	0	527	407	698	317	681	3,60	1,86
Amostra 3	3,93	6,60	0	1005	0	537	0	468	422	640	242	579	3,47	1,65
Amostra 4	3,88	7,02	0	961	0	624	0	337	436	393	380	356	4,43	1,15
Média	3,89	6,67	0	1008	0	542	0	466	415	593	295	559	3,70	1,58
TDH = 1,3 dias														
Amostra 1	4,30	6,43	0	919	0	375	0	543	348	652	164	639	3,44	1,99
Amostra 2	4,33	6,71	0	844	0	365	0	479	319	580	154	532	3,52	1,99
Amostra 3	4,31	6,50	0	825	0	346	0	479	319	667	241	524	3,30	1,91
Amostra 4	4,40	6,62	21	835	0	365	21	469	261	594	148	466	3,60	1,61
Média	4,34	6,57	5,20	856	0	363	5	493	312	623	177	540	3,47	1,88
TDH = 0,95 dia														
Amostra 1	4,22	6,46	0	914	0	420	0	494	348	696	265	640	3,44	1,68
Amostra 2	4,11	6,48	0	919	0	341	0	578	348	739	184	689	3,77	2,02
Amostra 3	4,24	6,48	0	835	0	365	0	469	377	623	177	664	3,77	1,92
Amostra 4	4,06	6,47	0	958	0	390	0	568	377	710	235	533	4,18	1,91
Média	4,16	6,47	0	907	0	379	0	527	363	692	215	632	3,79	1,88
TDH = 0,8 dia														
Amostra 1	4,32	6,37	0	864	0	286	0	578	362	710	222	743	4,49	2,16
Amostra 2	4,13	6,52	0	928	0	316	0	612	406	769	304	858	3,30	2,64
Amostra 3	4,28	6,68	0	879	0	336	0	543	370	754	231	799	3,11	1,81
Amostra 4	4,25	6,52	0	864	0	286	0	578	399	680	267	770	2,91	1,89
Amostra 5	4,14	6,53	0	815	0	227	0	588	355	621			3,16	2,05
Média	4,22	6,52	0	870	0	290	0	580	378	707	256	793	3,39	2,11

Legenda: Af. = afluente; Ef. = efluente; AL = alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AP = alcalinidade parcial (bicarbonato) ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AI = alcalinidade intermediária (dos ácidos voláteis) ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$); AV = acidez volátil ($\text{mgCH}_3\text{COOH}\cdot\text{L}^{-1}$); AGV = ácidos graxos voláteis ($\text{mgCH}_3\text{COOH}\cdot\text{L}^{-1}$); DQO ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

APÊNDICE B

TABELA B.1 – Matriz de correlação obtida com dados observados – Fase I.

Correlação	pH	AL	AP	AI	AV	TDH	DQO
pH	1,000	0,203	0,605	-0,710	-0,729	0,381	0,460
AL	0,203	1,000	0,769	-0,043	-0,190	0,662	0,231
AP	0,605	0,769	1,000	-0,671	-0,672	0,794	0,576
AI	-0,710	-0,043	-0,671	1,000	0,830	-0,474	-0,632
AV	-0,729	-0,190	-0,672	0,830	1,000	-0,584	-0,605
TDH	0,381	0,662	0,794	-0,474	-0,584	1,000	0,220
DQO	0,460	0,231	0,576	-0,632	-0,605	0,220	1,000
Significância							
pH		0,195	0,002	0,000	0,000	0,049	0,021
AL	0,195		0,000	0,429	0,211	0,001	0,163
AP	0,002	0,000		0,001	0,001	0,000	0,004
AI	0,000	0,429	0,001		0,000	0,017	0,001
AV	0,000	0,211	0,001	0,000		0,003	0,002
TDH	0,049	0,001	0,000	0,017	0,003		0,176
DQO	0,021	0,163	0,004	0,001	0,002	0,176	

APÊNDICE C

TABELA C.1 – Matriz dos coeficientes dos escores fatoriais – Fase I.

Parâmetros	Fatores	
	1	2
pH	0,273	-0,072
DQO	0,254	-0,078
Alcalinidade intermediária – AI	-0,337	0,135
Acidez volátil – AV	-0,289	0,052
Alcalinidade total – AL	-0,219	0,527
Alcalinidade parcial – AP	0,053	0,304
TDH	-0,048	0,374

Método de extração: análise dos components principais;

Método de rotação: Varimax com normalização de Kaizer.

TABELA C.2 – Matriz dos coeficientes dos escores fatoriais – Fases III a VI.

Parâmetros	Fatores	
	1	2
pH	0,222	0,061
Alcalinidade intermediária – AI	-0,274	0,123
Acidez volátil – AV	-0,274	0,127
DQO	0,220	0,044
Alcalinidade total – AL	-0,122	0,615
Alcalinidade parcial – AP	0,100	0,443

Método de extração: análise dos components principais;

Método de rotação: Varimax com normalização de Kaizer.