

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

**COMPARAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO DA MANIPUEIRA COM
CALCÁRIO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA FASE ACIDOGÊNICA DA
BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E USO DO BIOFERTILIZANTE**

MARIA MAGDALENA FERREIRA RIBAS

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP

Março - 2003

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

**COMPARAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO DA MANIPUEIRA COM
CALCÁRIO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA FASE ACIDOGÊNICA DA
BIODIGESTÃO ANAERÓBIA E USO DO BIOFERTILIZANTE**

MARIA MAGDALENA FERREIRA RIBAS

Orientadora: Profa. Dra. Marney Pascoli Cereda

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP

Março - 2003

DEDICO

Aos meus pais,

LINEU DE ASSUMPÇÃO FERREIRA RIBAS e ELIANA MARIA RIBAS

"A esperança é algo com penas que pousa na alma, canta uma melodia que não contém palavras e não pára jamais". Emily Dickinson

AGRADECIMENTOS

- A Deus.
- À minha Querida Orientadora Professora Doutora Marney Pascoli Cereda, pela orientação, incentivo, carinho, dedicação, paciência, amizade, compreensão e por ser um exemplo a ser seguido.
- Ao pessoal do CERAT, Yara, Luís Henrique, Fabinho, Aura e Fábio, Maria, Alessandra, Érica, Magali, Marcelão, Tarcísio, Natália, Celina e Cláudio Luiz pelos momentos de diversão, quebra-galhos, palavras amigas, agradável ambiente de trabalho e pela amizade carinhosa.
- À minha amiga Suzy Sarzi Oliveira, querida e prestativa, que me ensinou o verdadeiro sentido das palavras amizade e sinceridade.
- À Indústria e Comércio Ltda. Plaza, pela concessão da manipueira.
- Ao Professor Doutor Kléber Lanças, coordenador do Programa de Pós-graduação Energia na Agricultura, pela educação, paciência e pelos esforços imensuráveis.
- Ao Professor Doutor Cláudio Cabello, sempre muito prestativo.
- Ao pessoal da manutenção da FCA, Senhores Francisco Martins Filho e Aparecido Pereira, pela ajuda na quebra das pedras de calcário.
- Ao Professor Doutor Roberto Lyra Villas Boas, Sr. José Carlos De Pieri, Vicente Rodolfo e os demais funcionários do Departamento de Solos, pelas análises de minerais e solicitude sempre demonstrada.
- Ao Professor Doutor Jorge de Lucas Júnior e suas orientadas Ana Carolina e Lara, pelas análises do biogás.
- Aos funcionários da Biblioteca da FCA da UNESP, pela atenção.
- Aos meus irmãos Lineu, Joana e Sara, pela torcida e apoio.
- Aos amigos Ana Elisa, João, Fininho, Meirinha, Pri, Élcio, Denise, Magali Regina, Elisângela, Maria dos Anjos, Maria Eiko, Sirlene e Cibele, pela companhia em Botucatu !
- E a todos que torceram por mim, me ajudaram, apoiaram e que de alguma forma venceram comigo mais esta etapa da vida!

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	01
SUMMARY	03
1 INTRODUÇÃO	05
2 REVISÃO DE LITERATURA	07
2.1 Industrialização da mandioca.....	07
2.2 Caracterização da manipueira de farinheiras.....	08
2.3 Digestão anaeróbia da manipueira.....	12
2.3.1 Pesquisa em digestão anaeróbia da manipueira	14
2.3.2 Obtenção de energia a partir da digestão anaeróbia da manipueira.....	16
2.3.3 Utilização do efluente da digestão anaeróbia da manipueira como biofertilizante.....	17
2.4 Estabilização da acidez da manipueira na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia.....	18
2.4.1 Substâncias neutralizantes utilizadas na fase acidogênica do processo anaeróbio.....	19
2.4.2 Controle da acidez da manipueira na fase acidogênica do processo anaeróbio.....	20
3 MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1 Local da pesquisa.....	22
3.2 Substrato.....	22
3.2.1 Coleta e armazenamento.....	23
3.2.2 Caracterização.....	23
3.3 Reatores.....	23
3.3.1 Reatores acidogênicos de estabilização.....	24
3.3.2 Reator metanogênico e gasômetro.....	26
3.4 Padronização das pedras de calcário dolomítico.....	27
3.5 Tratamentos de estabilização.....	29

3.6 Cinética de estabilização <i>in vitro</i>	29
3.6.1 Estabilização com solução de NaOH 50% (p/v) <i>in vitro</i>	29
3.6.2 Estabilização com calcário <i>in vitro</i>	29
3.6.3 Estabilização dos lotes de manipueira.....	30
3.6.4 Caracterização dos efluentes após a fase de estabilização dos lotes de manipueira.....	30
3.7 Desenvolvimento experimental.....	31
3.8 Metodologia analítica.....	32
3.8.1 pH.....	32
3.8.2 Alcalinidade e acidez volátil.....	32
3.8.3 Sólidos totais, fixos e voláteis.....	33
3.8.4 Carbono orgânico total.....	33
3.8.5 Carga orgânica de entrada.....	33
3.8.6 Cianeto total.....	33
3.8.7 Minerais.....	33
3.8.8 Ácidos orgânicos.....	34
3.8.9 Composição e coleta do biogás.....	34
3.8.10 Volume de biogás produzido.....	34
3.9 Aplicação do biofertilizante.....	35
3.9.1 Instalação do experimento.....	36
3.9.2 Semeadura e desbaste.....	36
3.9.3 Tratamentos.....	37
3.9.4 Parâmetros avaliados.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Condições iniciais dos biodigestores de fases separadas.....	40
4.2 Caracterização do substrato.....	41
4.3 Cargas orgânicas aplicadas no reator metanogênico.....	44
4.4 Caracterização das pedras de calcário utilizadas.....	44
4.5 Resultados de consumo de neutralizante durante as cinéticas de estabilização <i>in vitro</i> com uma amostra de cada lote de manipueira.....	45

4.5.1 Cinética de estabilização <i>in vitro</i> de manipueira com solução de NaOH 50% (p/v).....	45
4.5.2 Cinética de estabilização <i>in vitro</i> de manipueira com pedras de calcário dolomítico.....	45
4.6 Resultados de estabilização dos lotes de manipueira da fase acidogênica.....	46
4.6.1 Estabilização do lote de manipueira com solução de NaOH 50% (p/v) no reator A	47
4.6.2 Estabilização do lote de manipueira com pedras de calcário dolomítico no reator B	48
4.7 Análises no afluente e efluente do reator de estabilização.....	49
4.7.1 Carbono orgânico total, teor de sólidos totais, sólidos voláteis e fixos e cianeto total.....	50
4.7.2 Ácidos orgânicos, alcalinidade, acidez volátil e pH.....	51
4.7.3 Nutrientes.....	53
4.8 Análises do afluente e efluente do reator metanogênico.....	55
4.8.1 Produção e rendimento de biogás.....	55
4.8.2 Metano no biogás.....	56
4.8.3 Carbono orgânico total (COT).....	58
4.8.4 Sólidos totais, voláteis e fixos.....	59
4.8.5 Nutrientes.....	60
4.8.6 Alcalinidade, acidez voláteis e pH.....	62
4.8.7 Cianeto total.....	64
4.8.8 Ácidos orgânicos.....	65
4.9 Avaliação econômica dos neutralizantes utilizados.....	66
4.10 Avaliação da aplicação dos biofertilizantes no cultivo do milho.....	67
4.11 Considerações finais.....	72
5 CONCLUSÕES.....	73
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
APÊNDICE.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadros	Página
1 Composição média da manipueira gerada na fabricação de farinha de mandioca na empresa Plaza, no município de Santa Maria da Serra, SP.....	12
2 Condições experimentais do afluente do reator metanogênico.....	32
3 Fator de correção de umidade (F) do biogás com relação à temperatura.....	35
4 Características químicas do solo utilizado no experimento de biofertilização.....	36
5 Carbono orgânico total, sólidos totais, sólidos voláteis e fixos presentes no afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico antes do início dos experimentos.....	41
6 Teores de sólidos totais, voláteis e fixos dos lotes de manipueira utilizados.....	41
7 Carbono orgânico total e cianeto total dos lotes de manipueira utilizados.....	42
8 Nutrientes e coeficiente C/N e C/P da manipueira utilizada.....	43
9 Cargas orgânicas de entrada, no reator metanogênico nos quatro experimentos.....	44
10 Consumo dos neutralizantes utilizados na estabilização <i>in vitro</i> e no lote em pH 5,5 – 6,0.....	47
11 Resultados de COT, teor de sólidos totais, sólidos voláteis e fixos e cianeto total do afluente e efluente do reator de estabilização e respectivas taxas de redução.....	50
12 Resultados de alcalinidade, acidez volátil, pH do afluente e efluente do reator de estabilização.....	52
13 Ácidos orgânicos do afluente e efluente do reator de estabilização.....	53
14 Nutrientes do afluente e efluente do reator de estabilização da manipueira com NaOH 50% (p/v) e calcário.....	54
15 Produção e rendimento de biogás no reator metanogênico com afluente estabilizado.....	55

16 Resultados dos gases presentes no biogás do reator metanogênico.....	57
17 Carbono orgânico total no afluente e efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.....	58
18 Sólidos totais, voláteis e fixos no afluente e efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.....	60
19 Nutrientes no afluente e efluente do reator metanogênico, experimentos 2 e 4.....	60
20 Alcalinidade, acidez volátil e pH no efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.....	62
21 Cianeto total no afluente e efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.....	64
22 Ácidos orgânicos do efluente do reator metanogênico.....	65
23 Avaliação do custo variável do neutralizante na estabilização da manipueira entre pH 5,5 e 6,0 em uma indústria processadora de mandioca de médio porte.....	66
24 Caracterização dos biofertilizantes, efluentes dos experimentos 2 e 4 do reator metanogênico.....	68
25 Comprimentos de plantas, diâmetros de caule médios, pesos úmido e seco do milho após 30 dias de cultivo.....	69
26 Análise química foliar das plantas de milho após 30 dias de emergência, médias de três repetições por tratamento.....	70
27 Percentual do IEA, calculado com base na quantidade de nitrogênio extraível pela parte aérea de plantas de milho.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Página
1 Balanço de massa dos materiais (cor azul) do processo de fabricação de farinha de mandioca Plaza, com a quantidade expressa em porcentagem em peso úmido e balanço de massa do amido em porcentagem por cada uma das etapas (cor vermelha).....	09
2 Esquema da cianogênese da mandioca a partir da linamarina.....	10
3 Perfil da temperatura interna do líquido no reator A durante a estabilização com NaOH 50%.....	25
4 Esquema do reator utilizado na estabilização com pedras de calcário dolomítico (reator B).....	26
5 Esquema dos reatores acidogênicos (estabilização) e metanogênico instalados em série.....	28
6 Fluxograma do desenvolvimento experimental.....	31
7 Valores de pH e volume de NaOH 50% (p/v) gasto na estabilização da manipueira <i>in vitro</i>	46
8 Cinética de estabilização do lote de manipueira com NaOH 50% (p/v) em reator de estabilização A.....	48
9 Perfil dos nutrientes após a estabilização com NaOH 50% (p/v) e calcário	54
10 Perfil de nutrientes no efluente metanogênico.....	61
11 Relação acidez volátil/alcalinidade e redução de carbono orgânico total no reator metanogênico, nos quatro experimentos.....	63

RESUMO

A pesquisa objetivou analisar o desempenho da digestão anaeróbia da manipeira em reator metanogênico, onde os afluentes foram anteriormente estabilizados a pH entre 5,5 e 6,0, com calcário dolomítico e NaOH, como referência, na fase acidogênica.

Foram realizados quatro experimentos, cada um durou 3 TRH de 3 dias cada, desprezando-se o primeiro TRH. Nos dois primeiros experimentos, a manipeira foi estabilizada com NaOH, e após a estabilização, em um dos experimentos, foi diluída com água na proporção de 1:1 e em outro, não houve diluição. Nos outros dois experimentos, a manipeira foi estabilizada com calcário e diluída também nas duas concentrações como com NaOH, na proporção 1:1 com água e sem diluição.

A fase acidogênica foi estabilizada em batelada e, como reatores foram utilizados o reator A com NaOH e o B com calcário. O reator metanogênico foi do tipo fluxo ascendente e leito fixo. O material de construção dos reatores foi PVC (cloreto de polivinila), com forma cilíndrica. A temperatura foi mantida entre 27° C (fase acidogênica) e 32° C (fase metanogênica).

Como principais resultados, obteve-se uma relação entre acidez volátil/alcalinidade do reator metanogênico próxima a 1,0 em todos os experimentos e o pH efluente acima de 7,5, melhor rendimento de biogás com manipeira estabilizada com calcário e diluída 1:1 de 0,71 L gás.gCOT_{destruída}⁻¹ apresentando a melhor taxa de redução final de cianeto total de 100%. No experimento em que a manipeira foi estabilizada com calcário e

utilizada sem diluição na entrada do reator metanogênico, observaram-se as melhores taxas para: redução de carbono orgânico total de 56,48%, redução de sólidos totais de 45,30%, de sólidos voláteis de 55,43%.

A quantidade de neutralizante necessária para estabilização foi de 2,3 kg de NaOH comercial por 100 L e 2,9 kg de calcário por 100 L de manipueira. Economicamente, a avaliação do custo variável com o neutralizante do sistema de digestão anaeróbia da manipueira com calcário foi 1,27% do custo com NaOH, representando-se uma alternativa que substitui o NaOH no sistema de tratamento da manipueira.

Os biofertilizantes promoveram maior absorção de N pelas plantas do tratamento 2 com 37,7 g N.kg⁻¹ seguido pelo tratamento 4 com 33,7 g N.kg⁻¹, cujas fontes deste mineral foram uréia e biofertilizante 4 em dose recomendada, respectivamente. O tratamento 5, biofertilizante 2 em dose dobrada apresentou menor quantidade absorvida pelas plantas quanto ao Ca e Mg. No solo, a aplicação dos biofertilizantes provocou efeito favorável devido aumento de pH e de disponibilidade de bases.

Palavras-chave: manipueira, estabilização, biodigestão anaeróbia.

COMPARISON OF THE STABILIZATION OF THE CASSAVA WASTEWATER WITH LIMESTONE AND NaOH IN THE ACIDOGENIC PHASE OF THE ANAEROBIC DIGESTION AND USE OF THE FERTILIZER. Botucatu, 2003. ...p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: MARIA MAGDALENA FERREIRA RIBAS

Adviser: MARNEY PASCOLI CEREDA

SUMMARY

The research objectified to analyze the efficiency of the cassava wastewater anaerobic digestion in methanogenic reactor with influent previous stabilized pH between 5.5 and 6.0, with limestones and NaOH, as reference in the acidogenic phase.

There were four experiments evaluated, each one lasted 3 HRT of 3 days each. The first HRT was not evaluated. In the two first experiments, the wastewater was stabilized with NaOH and after one was diluted in the rate 1:1 (wastewater:water) and the other without dilution. In the others two experiments, the wastewater was stabilized with limestones and diluted also in the same concentrations as it was achieved with NaOH, in the rate 1:1 (wastewater:water) and without dilution.

The acidogenic phase was stabilized in batch. The reactors were A with NaOH and B with limestones. The methanogenic reactor was up flow and fixed bed and

the built material was PVC (polivinil chloride), cylindrical shape. The temperature was 27°C (acidogenic phase) and 32°C (methanogenic phase).

The main results of the methanogenic reactor were volatile acidity/alkalinity rate near 1.0 in all the experiments and pH effluent above 7.5. The most biogas yield was achieved with wastewater stabilized with limestones and diluted 1:1 of 0.7 L biogas.g TOC_{destroyed}⁻¹ and the best final reduction of total cyanide of 100%. In the experiment in that the wastewater was stabilized with limestones and without dilution in the influent of the methanogenic reactor, it was observed better reduction rates to: total organic carbon reduction of 56.48%, total solids reduction of 45.30%, volatile solids of 55.43%.

The necessary amount of neutralizante for stabilization was of 2.3 kg of NaOH per 100 liters and 2.9 kg of lime per 100 liters. Economicament, the evaluation of the variable cost with the neutralizante of the cassava wastewater anaerobic digestion system with limestone was 1.27% of the cost with NaOH. The lime is an alternative that can to substitute the NaOH in the cassava wastewater treatment system.

The fertilizers promoted larger absorption of N for the plants of the treatments 2 with 37.7 g N.kg⁻¹ proceeded by the 4 with 33.7 g N.kg⁻¹, whose sources of this element were ureia and fertilizer 4 in recommended dose, respectively. The treatment 5, fertilizer 2 in double dose presented smaller amount absorbed by the plants with relationship to Ca and Mg. In the soil, the application of the fertilizers was effect favorable due increase of the pH and of availability of bases.

Keywords: cassava wastewater, stabilization, anaerobic digestion

1 INTRODUÇÃO

Os diversos resíduos gerados nas indústrias processadoras de mandioca exigem diferentes soluções de acordo com o nível tecnológico e econômico de cada empresa. Sem soluções coerentes esses resíduos têm sido liberados em rios ou no solo causando sério impacto ambiental. O resíduo líquido, tecnicamente denominado manipueira, contém nutrientes como nitrogênio, carbono, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, zinco, manganês, cobre, ferro e sódio. A redução destes minerais é pequena após ser biodigerido anaerobiamente e ainda poderia ser utilizado em fertirrigação (Barana, 2000).

Muitas tentativas de agregar valor econômico à manipueira tem sido propostas, considerando o seu uso como fertilizante (Vieites, 1998), herbicida (Fioretto, 1985), inseticida (Ponte et al., 1992), nematicida (Ponte & Franco, 1981; Sena & Ponte, 1982) e biosurfactantes (Santos et al., 2000). Outra forma de utilização seria como substrato para o crescimento de microrganismos, com exemplos na produção de células ricas em óleo (Wosiacki, 1994), produção de proteína microbiana, aromas (Damasceno, 1998), além do biogás (Lacerda, 1991; Fernandes Jr, 1995; Barana, 1996, Barana, 2000).

Estudos realizados no Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT/UNESP, Botucatu) comprovaram que o tratamento anaeróbico da manipueira é tecnicamente viável em biodigestores de fases separadas fisicamente, composto por dois reatores. Esses estudos mostram que na manipueira ocorrem açúcares simples (sacarose, glucose e frutose) em concentração de 45 g.L^{-1} que são rapidamente fermentados com

produção de ácidos orgânicos (Cereda, 2001). Quando em fases separadas, ocorre na fase acidogênica a estabilização na forma de fermentação da matéria orgânica presente no resíduo, para que não ocorra no segundo reator, o metanogênico. Neste reator, usa-se leito fixo para fixação dos microrganismos. As condições de operação como temperatura, carga orgânica de entrada e pH, principalmente do reator metanogênico, podem ser ajustadas para serem ótimas a cada grupo de bactérias que agem em cada reator, visando a otimização do conjunto. Até o momento, o pH tem sido ajustado utilizando-se hidróxido de sódio, não tendo sido avaliados outros agentes neutralizantes.

Estudos de viabilidade econômica do aproveitamento de biogás a partir da digestão anaeróbia da manipueira de farinhas, mostram que nas condições de operação dos biodigestores anaeróbios, estabelecidas pela pesquisa o biogás produzido permitiria substituir 50% da lenha consumida na secagem da farinha. Este mesmo estudo mostrou que o único custo variável do sistema de digestão anaeróbia proposto é o neutralizante, no caso NaOH comercial (Patiño, 2001), cujo preço cotado foi de R\$ 2,50.kg⁻¹ em 2002.

Estudos para reduzir custos variáveis de operação ainda se fazem necessários para aumentar a viabilidade deste sistema de tratamento da manipueira. Uma possibilidade que se apresenta é a avaliação da substituição do hidróxido de sódio pelo calcário, cotado na região do município de Pereiras - SP a R\$ 25,00.t⁻¹ em 2002. O calcário além de ser de fácil disponibilidade e mais barato que o NaOH, permite um manuseio que reduz a mão-de-obra, o que pode ajudar a viabilizar o tratamento da água residual das pequenas empresas, como no caso das farinhas. Além disso, o calcário em meio ácido, como é o caso da manipueira cujo pH está em torno de 4,3, libera íons de cálcio que, poderá ser utilizado como biofertilizante, beneficiando solos ácidos.

A partir destes pressupostos, esta pesquisa objetivou avaliar o uso do calcário na estabilização da manipueira na fase acidogênica, sendo o efeito deste efluente estabilizado avaliado através do desempenho do reator metanogênico. Como referência, NaOH também foi utilizado para estabilizar a fase acidogênica. Portanto, foi avaliado e comparado o desempenho do reator metanogênico alimentado com manipueira estabilizada em reatores pilotos na fase acidogênica com NaOH e com calcário dolomítico, entre o pH 5,5 a 6,0.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O processo de produção de farinha de mandioca caracteriza-se, como uma atividade de significativa importância tanto no setor agro-industrial como no aspecto social, pela fixação do homem no campo e pela produção de alimento energético para milhões de pessoas no país. Essa atividade produz também, durante as diversas fases do processamento, uma quantidade considerável de materiais que são atualmente descartados como resíduos ou subprodutos (Del Bianchi, 1998).

2.1 Industrialização da mandioca

As indústrias processadoras de mandioca no país podem ser divididas em: empresas artesanais, pequenas, médias e grandes empresas, que processam mais de 15000 toneladas da raiz por ano (Vilpoux, 1998). As farinheiras predominam entre as pequenas empresas e raramente alcançam o nível médio de produção, que transformam menos de 15000 toneladas.ano⁻¹. Estas empresas tendem a se concentrar em local geralmente próximo à matéria-prima (Cereda, 1994).

Pesquisadores do Centro de Raízes e Amidos Tropicais, UNESP de Botucatu desde 1984 adotaram como núcleo de pesquisa de resíduos e sub-produtos a Indústria de Farinha de Mandioca Plaza, trata-se de uma empresa de médio porte, localizada no município de Santa Maria da Serra, SP, distante 80 km de Botucatu, SP. Nessa indústria

foram desenvolvidos projetos que culminaram em várias teses e com a manipueira coletada na empresa, desenvolveram-se tecnologias de tratamento anaeróbio para o resíduo pelas vantagens relatadas na literatura, tais como menor consumo de energia menor área de terreno. As inovações tecnológicas avaliadas que obtiveram bons resultados em reatores de laboratório, passaram por um aumento de escala e foram implantadas nesta indústria em escala piloto.

Del Bianchi (1998) avaliou o balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca na Indústria Plaza, que tem seu fluxograma apresentado na Figura 1, e encontrou um rendimento médio diário de farinha de cerca de 32% sobre o peso de raízes processadas. A quantidade de resíduos gerada, em média foi dimensionada, destacando-se pelo volume a água de lavagem e a manipueira. Como potencialidades de aplicações dos resíduos gerados no processamento de uma tonelada de raízes para fabricação de farinha de mandioca, o autor projetou conforme a literatura consultada em sua tese, o aproveitamento da água de lavagem na irrigação de culturas em 5760 m² na cana-de-açúcar, 4640 m² no milho, 5600 m² na couve e da manipueira na produção de biogás (552 m³) e na fertirrigação da cultura da mandioca (3200 m²).

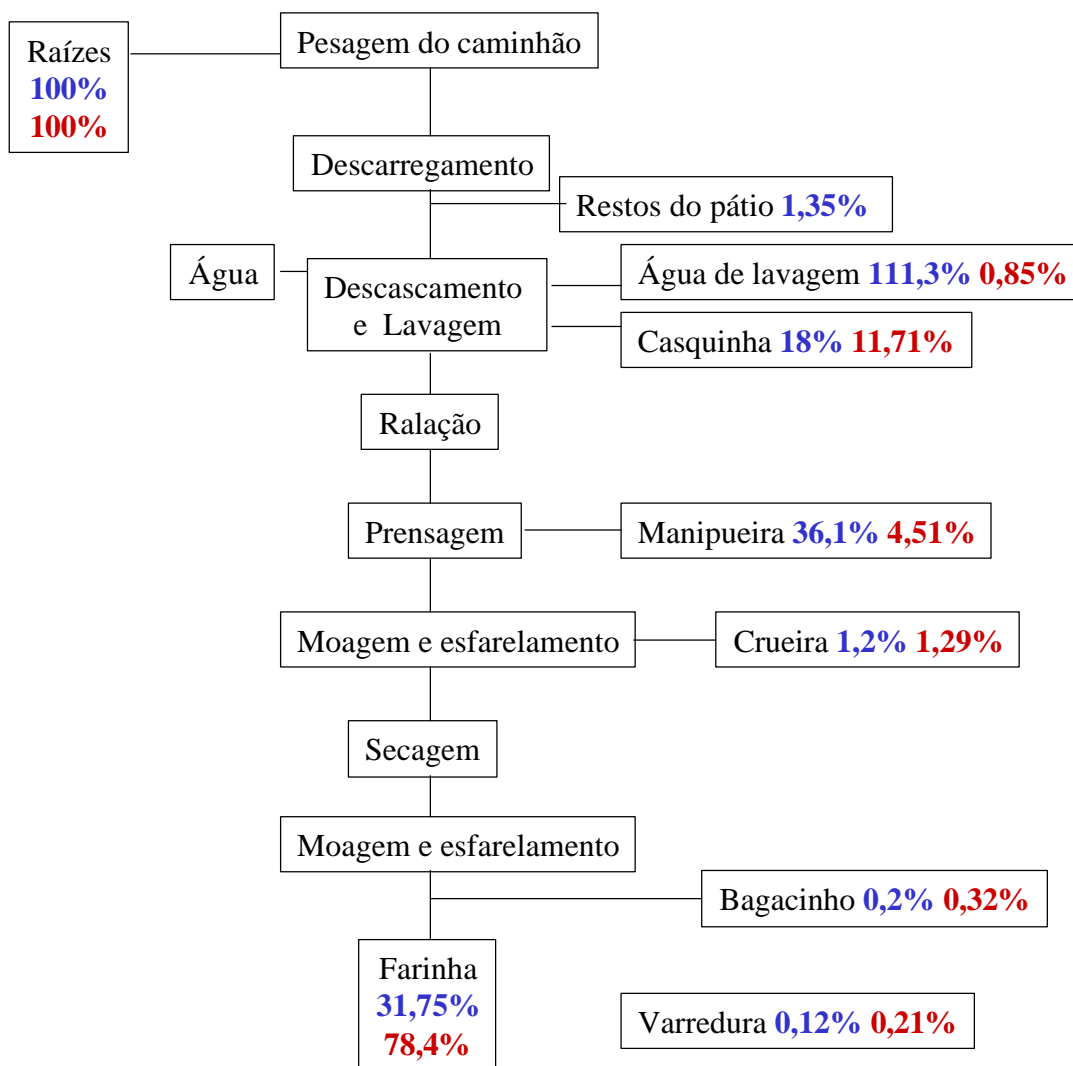
Os resultados de Del Bianchi (1998) mostram grande potencialidade para o aproveitamento dos resíduos sólidos em alimentação animal.

Os resíduos líquidos são os mais preocupantes por serem gerados em grandes volumes. A manipueira é o mais agressivo quanto à poluição ambiental e toxicidade, devido ao elevado potencial de gerar cianeto e alta carga orgânica. Para viabilizar o uso destes resíduos líquidos, além de quantificá-los é necessário caracterizá-los (Cereda, 2001).

2.2 Caracterização da manipueira de farinhas

Segundo Lamo & Menezes (1979) a caracterização físico-química da manipueira é variável, dependendo da forma de processamento das raízes, principalmente em relação a matéria orgânica e potencial tóxico. A manipueira é gerada na proporção aproximada de 300L.t⁻¹ de raiz processada para produzir 250 kg de farinha (Cereda, 1994). Sendo o Brasil um grande produtor de mandioca, com uma produção de 25 milhões de

toneladas métricas por ano, há geração estimada de 4,5 milhões de litros de efluentes líquidos (Silva, 1996).



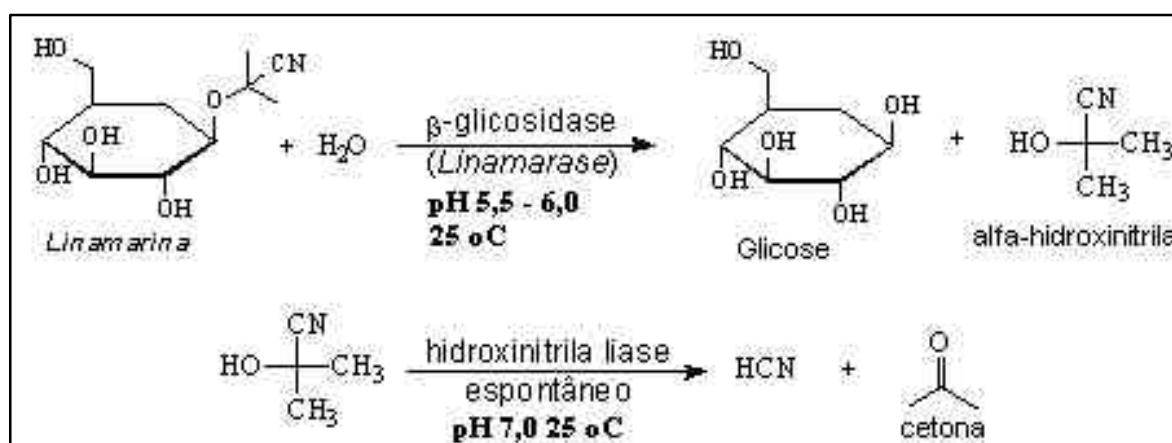
Fonte: Del Bianchi, 1998.

Figura 1 - Balanço de massa dos materiais (cor azul) do processo de fabricação de farinha de mandioca Plaza, com a quantidade expressa em porcentagem em peso úmido e balanço de massa do amido em porcentagem por cada uma das etapas (cor vermelha).

O potencial poluente da manipueira deve-se a carga orgânica que, segundo CETESB (1994) e Barana (2000), pode chegar a 100 gDQO.L⁻¹. A maior parte da matéria orgânica da manipueira é devida à presença de açúcares solúveis (Cereda, 1996).

Barana (2000) determinou os teores dos açúcares glicose e frutose em dez lotes de manipueira da Farinheira Plaza em Santa Maria da Serra, SP. Em seus resultados a manipueira chegou a apresentar 14,7 g de glicose.L⁻¹ que correspondeu a 29% da matéria orgânica presente e 22 g de frutose.L⁻¹ equivalente a 42% da matéria orgânica. Por serem açúcares solúveis de fácil fermentação, degradam-se rapidamente a ácidos orgânicos. Esta característica inviabiliza o tratamento deste resíduo por processos físicos.

A mandioca é uma planta cianogênica, que acumula glicosídeos cianogênicos, dos quais o principal é a linamarina (Figura 2), que confere toxicidade à raiz. A linamarina é hidrolisada enzimaticamente por uma β -glicosidase, denominada linamarase, autóctone da mandioca. Esta enzima se encontra separada da linamarina quando o tecido está intacto (Conn, 1994), mas quando o tecido é dilacerado a reação enzimática ocorre, com condições ótimas de 25°C, pH entre 5,5 e 6,0 (Cereda & Mattos, 1996). Mas a hidrólise pode também ser realizada por enzimas microbianas (Colard,1978; Ikedione & Onyike, 1982) ou ainda por agentes físicos e químicos (Oke,1968).



Fonte: Conn, 1994.

Figura 2 - Esquema da cianogênese da mandioca a partir da linamarina.

A provável função fisiológica da linamarina na planta pode ser promoção de sua proteção, por liberar ácido cianídrico tóxico quando há ferimentos. A cianogênese começa pela ação da enzima linamarase, que produz glicose e α -hidroxinitrilas passíveis de dissociação. A α -hidroxinitrila pode sofrer a ação da hidroxinitrila liase, e espontaneamente gerar o HCN e as cetonas correspondentes, como esquematizado na Figura 2 (Conn, 1994; Selmar *et al.*, 1995).

Como consequência da ação enzimática ocorre redução do teor de linamarina, com liberação de HCN, que é tóxico. Segundo Brito Filho (1988), a ação tóxica para animais é explicada pela afinidade entre o cianeto e ferro, promovendo a combinação da hemoglobina para formar a cianohemoglobina. Os sintomas de intoxicação surgem segundos após a ingestão de cianetos ou inalação de ácido cianídrico e doses elevadas são fatais em alguns minutos. A ação cáustica causa ardores na boca, língua e estômago e provocam náuseas, ocorrendo perda dos sentidos, convulsões e estado de coma. O último período da intoxicação é caracterizado pelo relaxamento muscular, perda do pulso e tônus cardíaco.

O limite fixado pela Organização Mundial da Saúde para os produtos elaborados com mandioca é da ordem de 5 mg.kg^{-1} de peso vivo, baseado nos limites existentes nos compêndios médicos, estabelecidos de morte por inalação de HCN (Cereda, 2001).

Barana (2000) obteve resultados que variaram de $79,22 \text{ mg.L}^{-1}$ a $141,38 \text{ mg.L}^{-1}$ de cianeto total do lote coletado.

Cereda (2001) cita que o teor de cianeto potencial total fica ao redor de 364 mg.L^{-1} , com 50% do cianeto livre.

Segundo a Resolução n.º 20, de 18 de junho de 1986, do Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, os efluentes de qualquer fonte deverão apresentar teor limite de cianeto de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ como citado por Barana (2000), portanto, a manipueira deve passar por um processo de tratamento antes de ser liberada ao meio ambiente.

A manipueira gerada na Indústria Plaza situada no município de Santa Maria da Serra, SP, coletada sob a prensa de massa ralada de mandioca apresenta composição

média segundo alguns autores (Quadro 1) e, como observado trata-se de um resíduo complexo, que tem entre os seus constituintes os minerais e matéria orgânica, os quais são potencialmente aproveitáveis.

QUADRO 1: Composição média da manipueira gerada na fabricação de farinha de mandioca na empresa Plaza, no município de Santa Maria da Serra, SP.

	Variáveis	(1)	(2)	(3)	(4)
	Sólidos totais	6,28	6,00	4,51	5,54
%MS	Sólidos voláteis	5,23	5,40	3,83	4,76
g.L⁻¹	DQO	63,0	69,3	60,0	62,3
mg.L⁻¹	Cianeto total	444,00	206,83	140,7	112,2
	Nitrogênio	4900	2000	3000	1242
	Carbono	37000	35000	35000	12330
	Fósforo	160	250	300	325
	Potássio	1863	2810	3800	1972
	Cálcio	227	200	400	838
	Enxofre	195	78	200	60
	Magnésio	405	290	600	326
	Ferro	15,3	7,0	6,4	12,4
	Cobre	1,1	1,2	1,4	3,1
	Zinco	4,0	3,0	5,0	32,5
	Manganês	3,7	3,3	3,5	2,2

Fonte: (1) Cereda (1994); (2) Fernandes Jr. (1995); (3) Barana (1996); (4) Barana (2000).

Em processos de tratamento anaeróbio, além da redução da carga orgânica, a produção de gás poderá permitir substituir parte da lenha utilizada no processo de secagem da farinha (Barana, 2000), o que torna este tratamento do resíduo mais rentável, principalmente para as pequenas empresas, devido a possibilidade de retorno econômico do processo de tratamento da manipueira.

2.3 Digestão anaeróbia da manipueira

A biodigestão anaeróbia é adequada ao tratamento de efluentes facilmente degradáveis e, portanto, a efluentes de indústrias processadoras de produtos

alimentícios ricos em amido, com elevada carga orgânica, que geram um resíduo que se degrada rapidamente (Borja et al., 1995). Este é o caso da manipueira.

Biodigestores de fase única não são viáveis no tratamento de efluentes com altas cargas orgânicas devido acarretar instabilidade, sendo preferível a separação em dois ambientes fisicamente isolados (Ghosh et al., 1985).

A separação física das fases garante várias vantagens ao processo, dentre elas, destacam-se: (a) manutenção de populações apropriadas de bactérias formadoras de ácido e metano; (b) maximização de volume a ser tratado por controle independente das variáveis de operação como temperatura, pH, potencial de oxi-redução, reciclo de biomassa, tempo de retenção em cada fase; e (c) enriquecimento do teor de metano no gás produzido no reator metanogênico, já que a maior parte do CO₂ é produzido na primeira fase, acidogênica. Isto significa menor custo no processo de purificação do biogás. A separação reduz a instabilidade do reator causada pela flutuação de concentração da alimentação (carga de choque, pH e compostos tóxicos). Os reatores de duas fases separam as bactérias metanogênicas e não metanogênicas em diferentes reatores (Chynoweth & Isaacson, 1987; Ghosh et al., 1985).

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

Os estudos em laboratório com biodigestão anaeróbia da manipueira sugeriram o processo em duas etapas, com separação da fase acidogênica e da metanogênica, por ser mais estável e eficiente (Motta, 1985; Takahashi & Cereda, 1986; Cereda et al., 1986; Fernandes Jr., 1989; Lacerda, 1991; Fernandes Jr., 1995; Barana, 1996; Barana, 2000). Em algumas dessas pesquisas foi utilizado um reator do tipo leito fixo como biodigestor metanogênico, o que reduz seu volume útil.

2.3.1 Pesquisas em digestão anaeróbia da manipueira

Embora a literatura sobre digestão anaeróbia de resíduos agro-industriais seja abundante, ainda são restritos os trabalhos específicos sobre digestão anaeróbia de manipueira (Fernandes Jr., 2001).

Motta (1985) estudou a fermentação da manipueira em reatores de mistura completa com adição de cascas de mandioca em diferentes proporções como leito fixo. Utilizou lodo procedente de biodigestor de uma estação de tratamento de esgoto doméstico como inóculo. Takahashi & Cereda (1986) estudaram a cinética do processo de tratamento anaeróbio através de modelos matemáticos para atingir a estabilização do sistema.

Cereda et al. (1986) avaliaram os grupos fisiológicos de microrganismos acidogênicos e metanogênicos e sugeriram a avaliação da digestão anaeróbia com separação de fases para o tratamento da manipueira.

Fernandes Jr. (1989) estudou a digestão anaeróbia da manipueira em reatores de bancada de mistura completa e devido ao modelo de reator, observou forte instabilidade no processo pelo acúmulo de ácidos orgânicos no meio. A instabilidade foi menor quando se introduziu leito fixo, que preserva a microbiota metanogênica. A pesquisa do autor confirmou a sugestão de Cereda et al. (1986) quanto a separação física das fases acidogênica e metanogênica.

Lacerda (1991) estudou a cinética da fase metanogênica da digestão anaeróbia da manipueira para definir o melhor tempo de residência hidráulica (TRH). A fase acidogênica foi estabilizada em batelada com NaOH a pH entre 5,5 e 6,0. O efluente estabilizado foi utilizado como afluente da fase metanogênica com leito fixo de anéis de PVC de 1,27 cm de diâmetro e 2 cm de comprimento, dispostos ao longo do reator. Nestas condições, o tempo de residência hidráulico da fase metanogênica mais eficiente foi de 3 dias, a redução da carga orgânica foi de 80%, remoção de cianeto de 37,5%, produção de biogás de $0,68 \text{ L.g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{destruída}}$ com 75,5% de metano.

Fernandes Jr. (1995) estudou a cinética da fase acidogênica da digestão anaeróbia da manipueira em reator de mistura completa, ajustando o pH com solução

de NaOH 30% para valores entre 5,5 e 6,0. Para definir melhor o TRH da fase acidogênica, o autor realizou experimentos que permitiram concluir que a redução da carga orgânica, expressa em percentual de sólidos voláteis, mostrou-se diretamente proporcional ao tempo de retenção hidráulico (TRH), sendo 48 e 10% para TRH de 5 e 1 dia respectivamente e, que em um dia de retenção hidráulica do resíduo era adequado para a fase acidogênica devido maior valor de velocidade específica de formação de acidez volátil para ácido acético que é o principal substrato para metanogênese e, maior percentual de conversão de DQO do substrato para ácidos orgânicos de 57%.

Barana (1996) estudou a fase metanogênica em reator tipo filtro anaeróbio de fluxo ascendente para definir a melhor carga orgânica. Obteve maior taxa de redução de DQO de 88,75% e produção de metano de $0,69 \text{ L.g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{destruída}} \cdot \text{dia}^{-1}$ com uma carga de 2,25 g de DQO/L reator.dia e a máxima carga orgânica foi de $8,47 \text{ g de DQO.L}^{-1} \text{ reator.dia}^{-1}$ com redução de DQO de 55%, com produção de $1,04 \text{ L.g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{destruída}} \cdot \text{dia}^{-1}$. A fase acidogênica foi em batelada sem adição de inóculo, o pH foi mantido entre 5,5 e 6,0 com NaOH 50% (p/v).

Barana (2000) realizou ensaio para verificar e ajustar os parâmetros previamente definidos em sistema contínuo, ou seja, o efluente da fase acidogênica era o afluente da fase metanogênica. Observou que a redução de teor de cianeto total da manipueira nos efluentes dos biodigestores anaeróbios de fases separadas é menor quanto maior a carga orgânica de entrada e que as maiores taxas de redução dos teores de cianeto ocorrem no reator metanogênico. No efluente do reator acidogênico a redução foi de até 32% ($30,4 \text{ mg.L}^{-1}$) com carga orgânica de $21 \text{ gDQO.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, e no efluente do metanogênico até 92% ($1,38 \text{ mg.L}^{-1}$) com carga de $4 \text{ gDQO.L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

Feiden (2001) estudando o tratamento de águas residuárias de indústria de fécula de mandioca através de biodigestor anaeróbio com separação de fases em escala piloto instalado em fecularia do Estado do Paraná, concluiu que a biodigestão do resíduo pode ser feita sem a correção prévia de pH tanto na fase acidogênica como na metanogênica, mas a fase a adaptação pelos microrganismos é mais lenta de quando se utiliza-se um agente neutralizante de pH, como o NaOH.

Neste trabalho, procurou-se trabalhar com as melhores condições experimentais encontradas pelos anteriores que referem-se a digestão anaeróbia da manipueira em duas fases na faixa de temperatura mesofílica (Cereda et al., 1986), sendo o reator da fase metanogênica com leito fixo (Fernandes Jr., 1989), tempo de residência hidráulica da fase metanogênica de 3 dias (Lacerda, 1991) e da fase acidogênica de 1 dia (Fernandes Jr., 1995).

2.3.2 Obtenção de energia a partir da digestão anaeróbia da manipueira

Segundo Del Bianchi (1998) há possibilidade de utilização do biogás gerado a partir da digestão anaeróbia da manipueira como fonte potencial de energia em uma farinha de médio porte, classificação da empresa em que o autor desenvolveu sua tese, para substituição da lenha utilizada na secagem da farinha de mandioca. O estudo levou em conta os resultados obtidos na Farinheira Plaza. O autor tomou como exemplo uma amostragem. Foi observado que a empresa analisada, de médio porte, produziu para cada tonelada de raízes processadas, cerca de 400 litros de manipueira com carga orgânica de 80 g de DQO.L⁻¹, totalizando 32.000 gDQO.t⁻¹ de raiz processada. Como a fábrica processou cerca de 20 toneladas no dia analisado, ela teria potencial para gerar um total de 640 kg DQO neste dia. Considerando-se o rendimento de biogás de cerca de 90% citado por Barana (1996), a carga orgânica seria reduzida em 576 kg DQO.dia⁻¹, e, segundo cálculos do autor, poderiam ter sido produzidos cerca de 400 m³ de gás metano. Como cada metro cúbico de gás metano equivale a 8.600 kcal, o poder calorífico total que poderia ser obtido seria de 3.440.000 kcal. O autor cita ainda que cada metro cúbico de eucalipto corresponde a um poder calorífico de 1,3 x 10⁶ kcal, vendido atualmente a R\$ 25,00.m⁻³.

Dessa forma, o volume de eucalipto equivalente ao biogás obtido a partir da biodigestão anaeróbia da manipueira originada no processamento da fábrica neste dia de trabalho, seria de 2,6 m³. Segundo informações da Farinheira Plaza, são gastos 4 m³ de lenha de eucalipto/forno/dia, o que leva a uma demanda mensal (22 dias de trabalho) de lenha de 88 m³/forno a um custo de R\$ 2200,00 por forno, sendo que a empresa possui atualmente 5

fornos em funcionamento. Neste caso, o aproveitamento do biogás produzido a partir da manipueira poderá viabilizar o custo do biodigestor.

A produção de biogás pode ser responsável por 13% de economia com os gastos com lenha para fornos que secam a farinha de mandioca. Ecologicamente, o uso do biogás diminui a necessidade de corte de lenha.

2.3.3 Utilização do efluente da digestão anaeróbia da manipueira como biofertilizante

A biodigestão anaeróbia é uma alternativa viável para a utilização da manipueira, pois após este tratamento, o efluente com pH próximo ao neutro, torna-se estável e sua aplicação no solo possibilita a reciclagem dos nutrientes. O material a ser descartado no solo, deve estar estável para que não ocorra competição da matéria orgânica do resíduo pelo oxigênio com os microrganismos do solo e com as plantas.

A estabilização é a passagem de condição quimicamente instável a quimicamente estável e durante este processo há formação de um produto homogêneo obtido através de processo biológico pelo qual a matéria orgânica existente no resíduo é convertida em outra, mais estável, pela ação principalmente de microrganismos já existentes no próprio resíduo ou adicionado por meio de inoculantes (Batalha, 1988).

Barana (2000) observou que a redução de macro e micronutrientes da manipueira durante o processo de biodigestão anaeróbia foi pequena, por isso, sugeriu que a manipueira, após ser biodigerida, seja utilizada na fertirrigação.

Rajesh et al. (2000)¹ apud Barana (2000) utilizaram água, manipueira fresca e manipueira biodigerida anaerobiamente, na irrigação de diferentes culturas para análise de germinação das mesmas. Notaram que as culturas de arroz, ervilha, gergelim e mostarda irrigadas com água tiveram germinação de 95, 96, 79 e 86%, respectivamente. Nas culturas mencionadas acima, irrigadas com manipueira biodigerida os percentuais de germinação foram de 90, 92, 72 e 78, respectivamente. Essas culturas irrigadas com manipueira fresca tiveram germinação de 65, 62, 52 e 42%, respectivamente. Diante dos

resultados apresentados pelos autores, concluíram que a manipueira fresca não deve ser empregada na irrigação destas culturas na fase de germinação.

2.4 Estabilização da acidez da manipueira na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia

Fernandes Jr. (1995) trabalhou com a fase acidogênica da biodigestão anaeróbia de manipueira acompanhando diariamente o pH do efluente, corrigindo-o com solução de NaOH 30% (p/v) para manutenção na faixa entre 5,5 e 6,0.

Barana (1996) estabilizou 50 litros de manipueira com NaOH 50% (p/v). A fermentação acidogênica durou 14 dias, sendo gasto neste período um total de 41 mL de NaOH a 50%.litro⁻¹ de manipueira para manter o pH entre 5,5 e 6,0.

A estabilização prévia do resíduo na fase acidogênica torna o sistema mais estável. Segundo Ribas & Cereda (2003) a estabilidade é obtida pela neutralização dos ácidos orgânicos gerados nesta fase, mantendo-se o pH da flora natural que é de aproximadamente 4,5, entre 5,5 e 6,0 para favorecer microrganismos acidogênicos amilolíticos.

Em condições de instabilidade do biodigestor, os ácidos voláteis continuam a ser produzidos, acumulam-se e não são transformados em metano. O aumento da concentração destes ácidos voláteis no material em digestão provoca queda no pH do meio, quando a alcalinidade do sistema não é suficientemente elevada. O maior problema reside nesta queda de pH a valores inferiores a 6,8, pois isto acaba favorecendo as bactérias acidogênicas (cujo pH ótimo está entre 5,5 e 6,0) e prejudicando as bactérias metanogênicas (cujo pH ótimo está entre 6,8 e 7,2) (Souza, 1984).

Um fator que atua sobre o pH do meio, de modo a estabilizá-lo, é a formação de bicarbonato, que torna o meio alcalino. A concentração do íon bicarbonato é diretamente proporcional ao teor de dióxido de carbono e ao pH do meio. Assim, se as bactérias do primeiro grupo são muito rápidas e produzem mais substrato do que as metanogênicas conseguem digerir, o dióxido de carbono liberado tornará maior a

¹ RAJESH, G.K., SREENARAYANAN, V.V., SAJEEV, M. S. Development of an aerobic fixed film bioreactor for treatment of cassava starch factory effluent. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM TROPICAL ROOT AND TUBER CROPS, 2000, Thiruvananthapuram. *Resumes...* Thiruvananthapuram, 2000. p. 86.

concentração de bicarbonato, prevenindo uma queda acentuada no pH, permitindo um pH favorável para as bactérias metanogênicas, entre 7,0 e 8,0 (Nogueira, 1986).

2.4.1 Substâncias neutralizantes utilizadas na fase acidogênica do processo anaeróbio

Segundo Souza (1984) para correção do pH, metais alcalinos como Na, K, Ca e Mg podem ser adicionados ou estar presentes no resíduo. Quando estão presentes combinações destes cátions, podem ocorrer efeitos antagônicos ou sinérgicos. O sódio e o potássio são antagonistas, quando adicionados ou presentes nas concentrações em que estando sozinhos no meio seriam estimulantes (100 a 200 mg.L⁻¹ e 200 a 400 mg.L⁻¹, respectivamente). O cálcio e o magnésio possuem pouco efeito antagônico; no entanto, eles podem provocar estimulação do processo (nas concentrações de 100 a 200 mg.L⁻¹ e 75 a 150 mg.L⁻¹, respectivamente).

A adição de hidróxido de cálcio por ser altamente alcalino eleva o pH, mas não demais, pois o dióxido de carbono no biodigestor pode se combinar com o hidróxido, para formar carbonato de cálcio, bastante insolúvel em água. Isto não apenas remove o dióxido de carbono, uma fonte de alimento para as metanobactérias, mas também forma uma crosta no interior do biodigestor, reduzindo sua eficiência. Mas por outro lado, os íons menos solúveis de cálcio deixam de ser tóxicos e portanto, a neutralização da acidez no biodigestor deve ser feita com hidróxido de cálcio ao invés de hidróxido de sódio que pode apresentar concentrações perigosas ao funcionamento do biodigestor (Nogueira, 1986).

A presença de cátions bivalentes (Ca²⁺ e Mg²⁺) induz a multiplicação celular, mas a concentração deve ser mantida baixa (15 e 35 mg/L, respectivamente) (Singh et al., 1999).

Devido a insolubilidade do cálcio em água, ele pode aumentar o teor de sólidos no meio, e isto é importante para fornecer uma base física de suporte para as metanobactérias. Dentro do biodigestor anaeróbio, metade das bactérias vivem soltas no meio e a outra metade necessita de uma base a qual possa aderir (Nogueira, 1986). Se o suporte para a formação de grânulos de bactérias for particulado, como as partículas de cálcio, há possibilidade de utilizar melhor o reator metanogênico de fluxo ascendente, o que aumenta o volume útil do reator pois não há necessidade de suporte físico em seu interior, e portanto,

maior volume de resíduo a ser tratado o que leva a economia de tempo nesta etapa. Por exemplo, nos experimentos de Barana (2000) o volume total de reator metanogênico era de 11,22 litros, mas o recheio de leito fixo ocupava 1,89 litros e o volume útil ficava reduzido a 9,33 litros.

O cálcio tem um evidente efeito positivo na floculação do lodo anaeróbico. Cálcio é necessário para várias cepas de *Methanosarcina* incluindo *M. barkeri*. Num reator suplementado com cálcio e fosfatos, a superfície de grânulos desenvolvida contém um número significativo de *Methanothrix soehngeni*. Altas concentrações de cálcio causam precipitação de CaCO_3 e CaHPO_4 ambos em lodo, que é desfavorável para a granulação. Segundo Singh et al. (1999), a formação do grânulo é estimulada pela presença de concentração de cálcio acima de $0,15 \text{ g.L}^{-1}$, mas não citam um valor limitante.

2.4.2 Controle da acidez da manipueira na fase acidogênica do processo anaeróbio

Fernandes Jr (1989), Lacerda (1991) e Barana (1996) estabilizaram o pH da manipueira entre 5,5 e 6,0 utilizando NaOH como reagente neutralizante da acidez.

Barana (2000) corrigiu o pH da manipueira em biodigestores de bancada com NaOH 50% para atingir a faixa ótima para o grupo de bactérias acidogênicas entre 5,5 e 6,0 e para as metanogênicas, entre 6,5 e 7,0.

Patiño (2001) fez uma análise de custo para o tratamento da manipueira com biodigestores anaeróbios e, concluiu que o maior custo variável do processo seria com o NaOH utilizado apenas para ajuste de pH. Há um gasto de 2,9 g de NaOH para corrigir pH a 5,5 e 6,0 a cada 100 L de manipueira e, segundo Barana (1996) para estabilizar a acidez nesta mesma faixa de pH, gasta-se cerca de 2 Kg de NaOH comercial por 100 L de manipueira. Além disso, há custo de aplicação com mão-de-obra especializada e com equipamentos que dosam e controlam o pH.

A necessidade de correção de pH da manipueira afluente dos biodigestores torna importante a busca de uma alternativa de menor custo para as pequenas empresas do setor, a fim de estimular o tratamento deste resíduo e aproveitar o biogás produzido como fonte energética. O custo de NaOH comercial, cotado no ano de 2002, era de aproximadamente $\text{R\$ } 2,50.\text{kg}^{-1}$, que oneraria o sistema de uma empresa de médio porte que

tem capacidade de processar cerca de 15 toneladas de raiz por dia, que geraria 4,5 milhões de litros de manipueira calculados a partir dos dados de Del Bianchi (1998), haveria um gasto diário com NaOH comercial de R\$ 295,00 para atingir a estabilização do pH entre 5,5 e 6,0.

O calcário é utilizado para corrigir a acidez de solos por possuir óxidos de cálcio e de magnésio. É um material eficiente, barato e de fácil aquisição e poderia constituir em uma alternativa para correção de acidez de soluções ácidas. O custo de calcário dolomítico na região de Pereiras, SP em 2002 era de R\$ 25,00 por tonelada.

Uma outra vantagem do uso das pedras de calcário é a facilidade de manuseio pelos funcionários da farinheira no controle de pH da manipueira, dispensando mão-de-obra especializada e equipamentos sofisticados.

O conhecimento da velocidade de reação do calcário no solo é importante, pois essa reação depende da granulação e da composição química e física do material. O calcário dolomítico tem maior efeito na elevação dos valores de pH e das quantidades de cálcio e de magnésio que o calcítico. A granulometria do calcário tem maior influência que o tempo de reação entre as partículas de calcário e de solo para atingir a faixa de pH desejada (Verlenga & Gargantini, 1972).

A premissa da pesquisa era que o calcário dolomítico em manipueira apresentasse efeito semelhante ao que tem no solo, já que trata-se de um resíduo ácido. Pedras de calcário liberariam seus cátions lentamente e assim não afetariam drasticamente as bactérias do substrato na fase acidogênica, causando estresse, o que poderia acontecer com o hidróxido de sódio por ser uma base forte. Além disso, o uso de calcário na fase acidogênica do processo para estabilização de pH, poderia servir como suporte para as metanobactérias e permitir a eliminação do leito fixo que é utilizado atualmente, construído de anéis de PVC (policloreto de vinila) rígido e que reduz o volume útil do reator metanogênico em 1,89 litros segundo Barana (2000).

Testes prévios indicaram que a manipueira se estabiliza em reator com pedras de calcário dolomítico em quatro dias de retenção hidráulica (Ribas & Cereda, 2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local da pesquisa

O experimento foi realizado em biodigestores pilotos já disponíveis, por terem sido estabilizados em pesquisas anteriores, localizados no CERAT (Centro de Raízes e Amidos Tropicais) na Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP (Universidade Estadual Paulista), Fazenda Experimental Lageado, Campus de Botucatu – SP.

3.2 Substrato

O substrato dos reatores foi manipueira, água residual da prensagem da massa de mandioca ralada. A manipueira foi coletada na Farinheira Plaza, localizada no município Santa Maria da Serra, SP, distante aproximadamente 80 km de Botucatu, SP. O substrato foi previamente caracterizado e depois estabilizado na fase acidogênica com NaOH 50% e com calcário, em seguida foi utilizado como afluente do reator metanogênico.

As cultivares de mandioca processadas na Plaza durante os períodos de coletas foram: *lote de 03/10/2001*, IAC 13 com 16 meses de cultivo, e do *lote de 19/11/2001*, IAC 14 com duas idades de cultivos diferentes 12 meses e 18 meses segundo informações fornecidas pelos funcionários da Farinheira Plaza no momento da coleta. Ambas cultivares são

originais de programa de melhoramento do IAC - Instituto Agrônomo de Campinas, SP – selecionadas para uso industrial.

3.2.1 Coleta e armazenamento

Os lotes de manipueira foram coletados diretamente abaixo das prensas de massa ralada de mandioca na fábrica de farinha de mandioca “Plaza”, localizada no município de Santa Maria da Serra (SP). Em seguida à coleta, o resíduo líquido foi acondicionado em galões de 10 litros e transportado ao laboratório do CERAT, onde foi deixado em repouso por aproximadamente 2 horas para a decantação e separação do amido residual. Amostras do sobrenadante foram então coletadas para as análises de caracterização e para testes cinéticos de estabilização *in vitro*. O restante foi armazenado, sendo imediatamente congelado à temperatura de -18°C.

Para o uso como substrato no experimento, dois dias antes de sua utilização os galões com manipueira eram transferidos para geladeira ($\pm 4^{\circ}$ C) para descongelamento lento, procedimento adotado seguindo Barana (2000).

3.2.2 Caracterização

As análises de caracterização dos lotes de manipueira foram: pH, alcalinidade, acidez volátil, sólidos totais, fixos e voláteis, carbono orgânico total, cianeto total, ácidos orgânicos e nutrientes (C, N, P, Ca, Mg, S, Zn, Mn, Cu, Fe, Na).

3.3 Reatores

A biodigestão anaeróbia da manipueira foi realizada em sistema de fases separadas e sucessivas (Cereda et al., 1986), constando de fase acidogênica e metanogênica. O afluente da fase acidogênica foi estabilizado com dois neutralizantes (item 3.5) e seu efluente foi utilizado como afluente da fase metanogênica (Lacerda, 1991).

Os reatores operavam em regime estacionário, e para a partida foram deixados sem alimentação por 30 dias antes de iniciar os experimentos com efluente estabilizado da fase acidogênica, em seguida foram alimentados por 10 dias.

Antes do início dos experimentos, os biodigestores foram monitorados conforme procedimento utilizado por Barana (2000). O reator acidogênico tinha volume útil de 6 L e funcionava 6 horas por dia para proporcionar uma vazão de alimentação de 6 L.dia⁻¹. A temperatura foi mantida a 35° C por aquecedores situados em diferentes alturas e ligados a um termostato. O reator metanogênico tinha volume útil de 9,33 L, vazão de 3,11 L.dia⁻¹ e foi mantido em temperatura de 32° C da mesma maneira que o acidogênico. Antes de serem introduzidos nos biodigestores os afluentes tinham seu pH ajustados com solução de NaOH a 50% para atender a faixa de pH desejada, que era de 5,5 - 6,0 para o reator acidogênico e de 6,0 - 7,5 para o reator metanogênico (Nogueira, 1986). A produção de biogás foi medida apenas no reator metanogênico.

3.3.1 Reatores acidogênicos de estabilização

A estabilização ocorreu em dois reatores acidogênicos denominados reatores A e B, um para a estabilização com NaOH 50% e outro para estabilização com calcário, ambos do tipo batelada.

Durante o trabalho, foi anotada a temperatura em que ocorreram os processos que envolveram a estabilização do substrato na fase acidogênica, desde as cinéticas de estabilização *in vitro* até a estabilização dos lotes utilizados.

◆ Reator A - estabilização com solução de NaOH 50% (p/v)

Como reator de estabilização A, utilizou-se um recipiente fechado de PVC (cloreto de polivinila) com capacidade de 30 L, diâmetro interno de 41 cm e altura de 42 cm, sem controle de temperatura. Anotou-se a temperatura no líquido dentro do reator durante a estabilização (Figura 3), sendo a média calculada, 26° C (dentro do reator A). A manipueira foi estabilizada em batelada.

O pH da manipueira em processo de estabilização, foi medido diariamente. Quando necessário foi adicionada solução de hidróxido de sódio 50% para que o pH se mantivesse entre 5,5 e 6,0 até alcançar a estabilização.

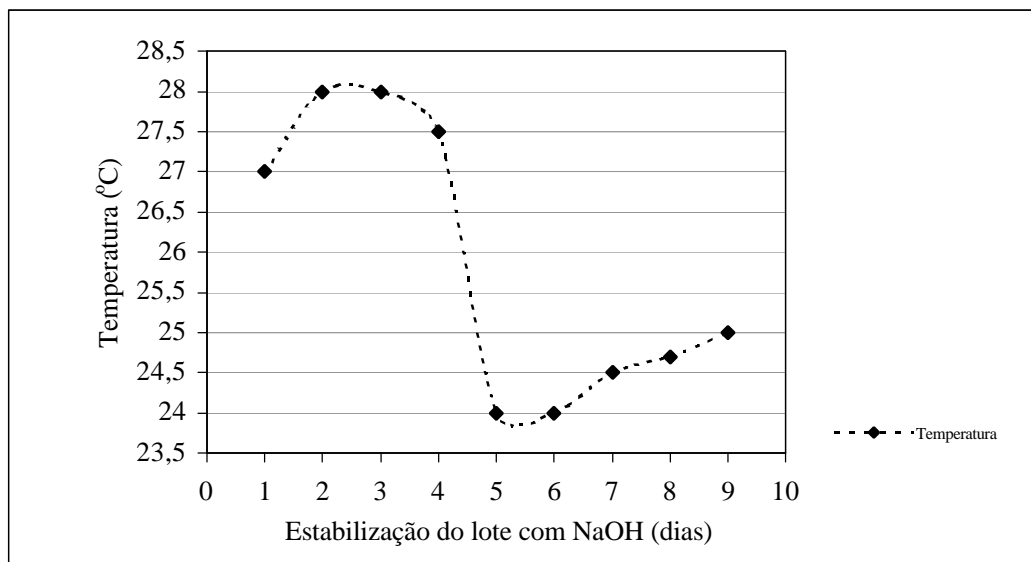


FIGURA 3 – Perfil da temperatura interna do líquido no reator A durante a estabilização com NaOH 50%.

◆ Reator B - Estabilização com calcário dolomítico

Foi utilizado um reator de estabilização B conforme Ribas & Cereda (2001), apresentado na Figura 4, construído de plástico rígido PVC (cloreto de polivinila) de capacidade 18 L e diâmetro interno de 30 cm com 33 cm de altura. O reator foi fechado com pasta de silicone nas bordas entre a tampa e o reator para garantir vedação. A temperatura foi mantida em 28° C por aquecedor mergulhado no substrato ligado a um termostato (dentro do reator B).

As pedras de calcário padronizadas, conforme item 3.4, e acondicionadas em recipientes plásticos, formados por fios entrelaçados do tipo rede de malha larga (aproximadamente 0,5 cm de diâmetro), foram colocadas no reator. A proporção de

pedras e manipueira foi de aproximadamente 50% (p/v), de forma que o volume de manipueira cobrisse as pedras proporcionando maior contato possível entre a superfície das pedras com o resíduo (Ribas & Cereda, 2001).

A manipueira era forçada a recircular pelo reator por uma bomba peristáltica que funcionava periodicamente controlada por temporizador. Este sistema foi programado para funcionar 6 horas por dia, e esse tempo era dividido em períodos de 60 minutos a cada 4 horas, proporcionando vazão de $3,13 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ou $4,5 \text{ L}\cdot\text{dia}^{-1}$.

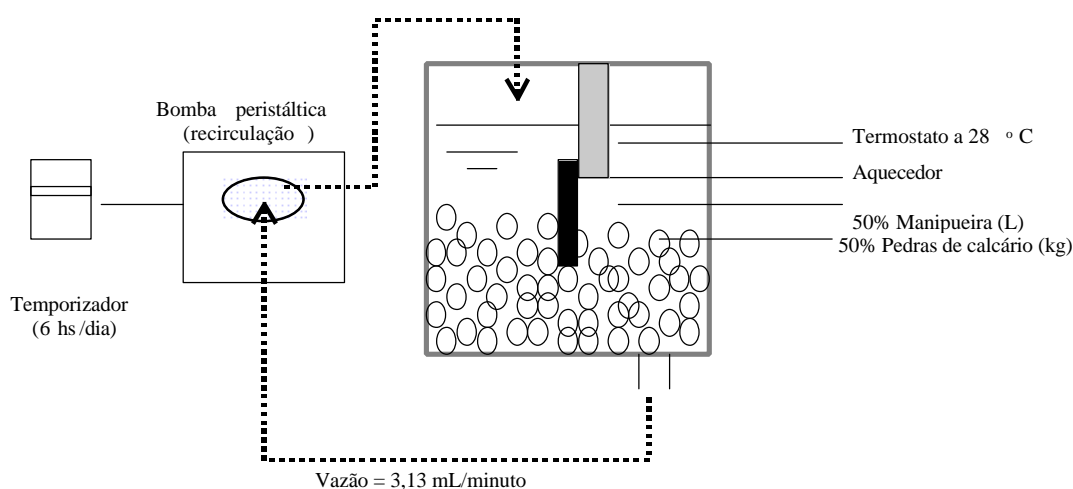


Figura 4 – Esquema do reator utilizado na estabilização com pedras de calcário dolomítico (reator B).

3.3.2 Reator metanogênico e gasômetro

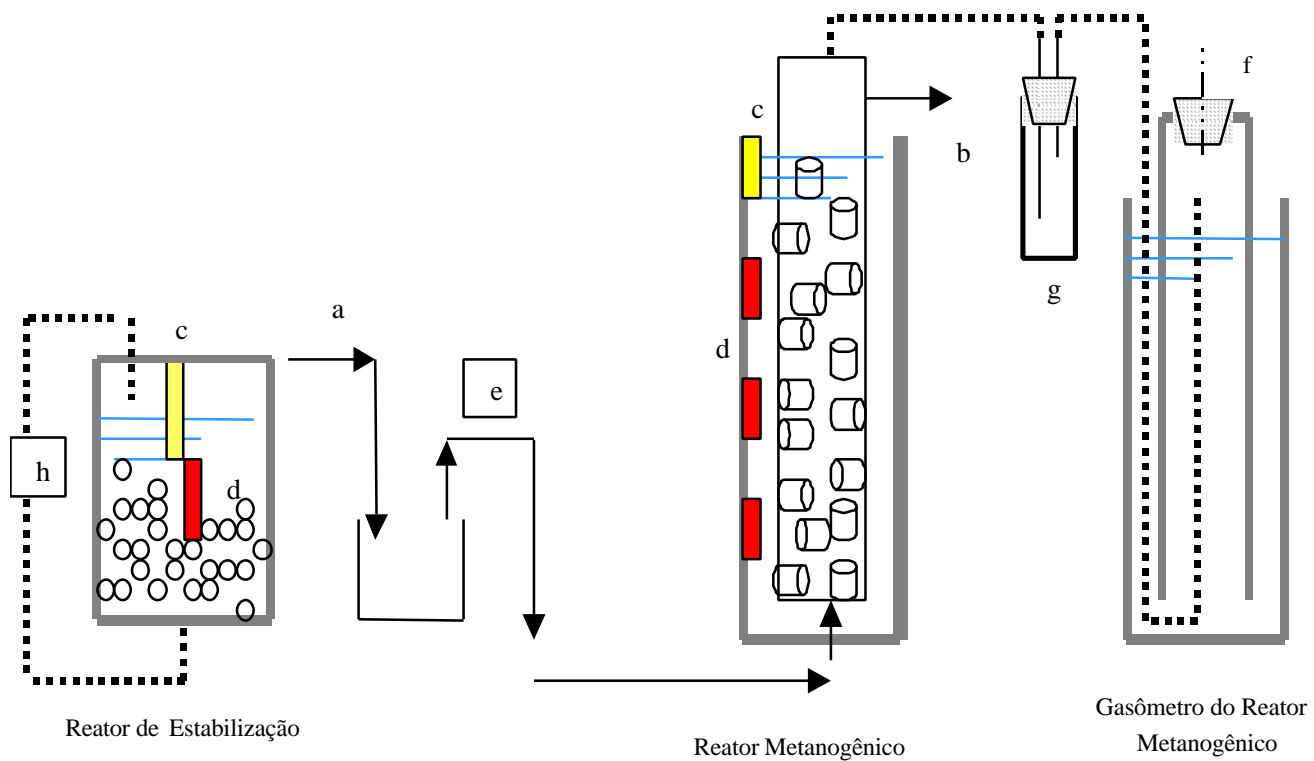
O reator metanogênico utilizado foi do tipo fluxo ascendente e leito fixo, construído de tubo PVC de forma cilíndrica. O reator era circundado por camisa de retenção para manutenção da temperatura a 32°C controlada por três aquecedores em diferentes alturas ligados a termostato. O meio suporte no interior do reator era anéis de PVC rígidos, que serviram como leito fixo de diâmetro 1,27 cm e comprimento 2,0 cm (Figura 5).

O TRH empregado foi de 3 dias (Lacerda, 1991). A vazão de alimentação foi de 3,11 L.d⁻¹ (Barana, 2000).

O gás do reator metanogênico era captado por um gasômetro tipo cúpula flutuante, feito com dois tubos PVC, onde o biogás ficava armazenado e era quantificado e analisado. O tubo mais largo, tampado na base, ficava cheio de solução composta de 25% de cloreto de sódio e 3% de ácido sulfúrico, que servia como selo d'água e para que não houvesse reação do CO₂ produzido e o líquido de enchimento do gasômetro (Fernandes Jr., 1995). O tubo mais estreito, tampado na parte superior com rolha e termômetro, flutuava. A produção de biogás fazia com que o tubo mais estreito se enchesse de gás e subisse, medindo-se a temperatura e o volume diário de biogás através da altura de gasômetro deslocado e fazendo-se as correções com relação a umidade e temperatura obtendo-se o volume de gás produzido nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão). Após esta leitura, o gasômetro era esvaziado através de um orifício tampado com rolha.

3.4 Padronização das pedras de calcário dolomítico

As pedras de calcário dolomítico utilizadas na estabilização da manipeira foram padronizadas, quebrando-as com martelo em tamanhos menores, que foram passadas em peneiras de marca comercial *Granutest* de malha ABNT 1 1/2" equivalente a abertura 38,1 mm, e em peneira de malha ABNT 1" equivalente a abertura de 25,4 mm. Para determinar a densidade das pedras utilizou-se o método de deslocamento de líquido, medido em uma proveta graduada. As pedras de calcário de tamanho padronizado foram pesadas em 14 repetições e em seguida submersas em água em proveta graduada. O peso e o volume de água deslocado foram anotados para se determinar a densidade das pedras de calcário utilizadas. O tamanho das pedras foi uma forma de avaliar a área ou superfície de contato.



- a - Efluente do reator de estabilização / afluente do reator metanogênico
- b - Efluente do reator metanogênico
- c - Termostato e termômetro (em amarelo)
- d - Aquecedor (em vermelho)
- e - Bomba peristáltica
- f – Rolha e termômetro
- g – Recipiente para coleta do biogás
- h - Bomba de recirculação

Figura 5 – Esquema dos reatores acidogênico (estabilização) e metanogênico instalados em série.

3.5 Tratamentos de estabilização

Foram realizados dois tratamentos de estabilização do substrato com os lotes de manipueira coletados. Um lote de 21 litros coletado em 03/10/2001 variedade IAC 13, que foi estabilizado com solução de NaOH a 50% (p/v) com 12,5 N e outro de 26 litros em 19/11/2001, variedade IAC 14, que foi estabilizado com calcário dolomítico.

3.6 Cinética de estabilização *in vitro*

O objetivo deste teste prévio, foi estabelecer o tempo e a quantidade dos neutralizantes (hidróxido de sódio 50% e calcário) necessários para ajustar o pH de uma amostra de manipueira entre 5,5 e 6,0, faixa essa considerada mais favorável para as bactérias acidogênicas (Souza, 1984), em cada lote coletado. Com estes resultados foram extrapolados os valores para a estabilização do lote todo que seria utilizado como afluente do reator metanogênico.

3.6.1 Estabilização com solução de NaOH 50% (p/v) *in vitro*

O lote coletado em 03/10/2001 foi utilizado para os experimentos prévios com solução de NaOH a 50% (p/v). Foram retirados 200 mL em duplicata, que foram incubados em estufa DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) à temperatura constante de 28° C. Diariamente foi medido o pH e adicionada a solução de hidróxido de sódio 50% (p/v) de modo que o pH se mantivesse entre 5,5 e 6,0. O volume gasto desta solução até sua estabilização foi anotado e a partir dele por cálculos, foi possível determinar o volume e tempo necessários para estabilizar 21 litros de manipueira deste mesmo lote.

3.6.2 Estabilização com calcário *in vitro*

O lote foi coletado em 19/11/2001 e utilizado para os experimentos com calcário dolomítico. Do volume total foram amostrados, 4,5 litros colocados no reator de

estabilização B (Figura 4) com 4,65 kg de pedras de calcário. Diariamente, o pH do líquido foi medido até o quarto dia (Ribas & Cereda, 2001), em seguida, foram amostrados 250 mL em duplicata e incubadas em BOD a temperatura de 28° C por 72 horas afim de verificar a estabilidade do pH na faixa de pH desejada, 5,5 a 6,0. No final do experimento as pedras de calcário foram secas em estufa 65° C até obter peso constante após resfriadas, para calcular a quantidade de calcário removida do peso inicial conhecido. Após este período, a manipueira estabilizada foi caracterizada e utilizada como afluente do biodigestor metanogênico.

3.6.3 Estabilização dos lotes de manipueira

Após as definições do tempo e da quantidade de cada neutralizante na estabilização *in vitro* de amostras dos lotes, partiu-se para a estabilização de todo volume de cada lote.

O lote de 21 litros de manipueira coletado no dia 03/10/2001, foi estabilizado com NaOH a 50% (p/v) no reator de estabilização A. Já o lote de 26 litros de manipueira coletado no dia 19/11/2001, foi estabilizado com pedras de calcário dolomítico no reator de estabilização B.

3.6.4 Caracterização dos efluentes após a fase de estabilização dos lotes de manipueira

As análises realizadas na caracterização dos efluentes de manipueira estabilizados com os dois neutralizantes utilizados foram: pH, alcalinidade, acidez volátil, sólidos totais, fixos e voláteis, carbono orgânico total, cianeto total, ácidos orgânicos e minerais (C, N, P, Ca, Mg, S, Zn, Mn, Cu, Fe, Na).

3.7 Desenvolvimento experimental

O desenvolvimento experimental seguiu a ordem apresentada no fluxograma da Figura 6.

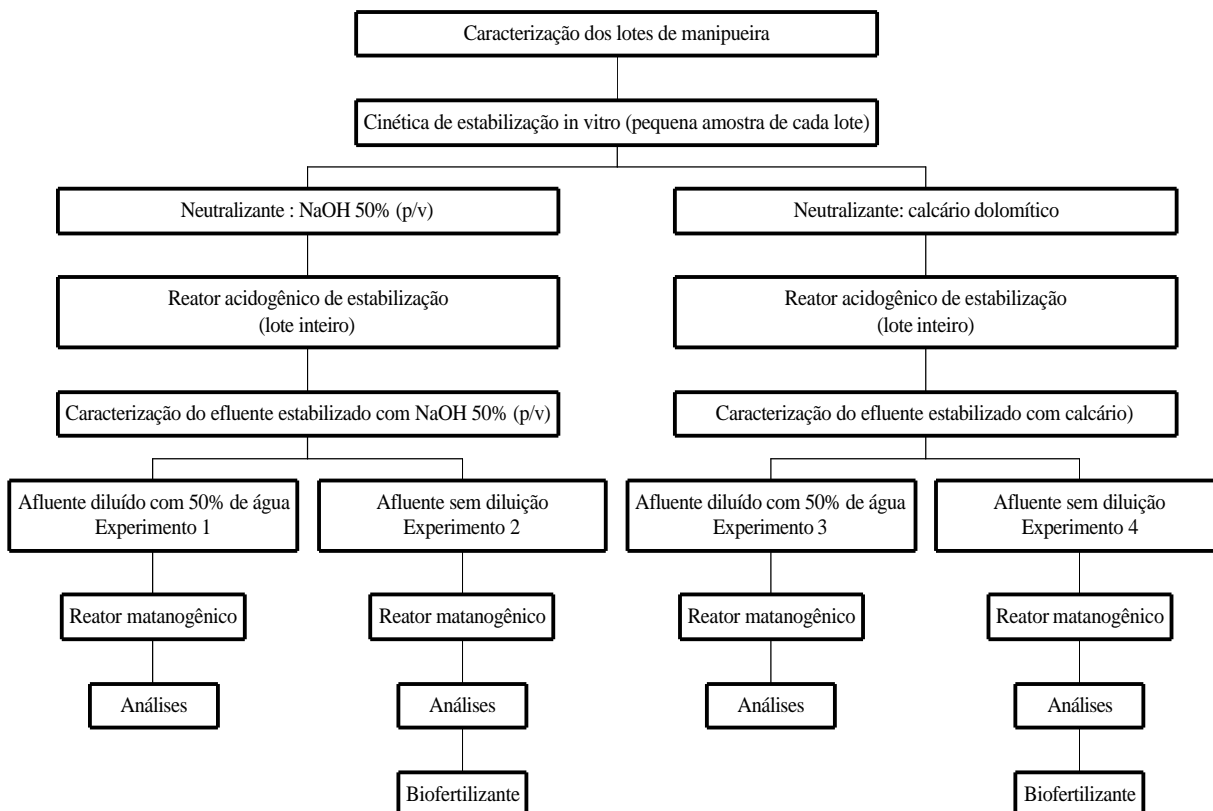


Figura 6 - Fluxograma do desenvolvimento experimental.

Os afluentes do reator metanogênico foram efluentes da fase acidogênica estabilizados com NaOH 50% (p/v) e calcário, nos experimentos 1 e 3, os afluentes foram diluídos com água potável na proporção de 1:1, e nos experimentos 2 e 4 sem

diluição (Quadro 2). Estas diluições foram selecionadas das variáveis avaliadas por Barana (2000), que obteve redução de 80% de DQO (Demanda Química de Oxigênio) na diluição de 1:1, que é o limite mínimo exigido pela CETESB para tratamento de resíduo adequado.

Quadro 2 - Condições experimentais do afluente do reator metanogênico.

Experimentos	Neutralizante Utilizado	Diluição (efluente estabilizado:água)	Número de TRH	Número em dias
1	NaOH 50%	1:1	3	9
2	NaOH 50%	1:0	3	9
3*	Calcário	1:1	4	12
4	Calcário	1:0	3	9

*O terceiro experimento teve 4 TRH devido a mudança do efluente, antes estabilizado com NaOH 50%. Foram desprezados materiais equivalentes a 2 TRH para eliminar interferências do NaOH.

O efluente do reator metanogênico foi analisado em todos experimentos, quanto ao pH, alcalinidade, acidez volátil, sólidos totais, fixos e voláteis, carbono orgânico total, cianeto total, ácidos orgânicos e nutrientes (C, N, P, Ca, Mg, S, Zn, Mn, Cu, Fe, Na).

As amostras para análises de acompanhamento foram retiradas nos dois últimos TRH. O material do primeiro foi desprezado para eliminar interferências da carga orgânica de entrada anterior. Cada TRH correspondeu a três dias de retenção do resíduo neste reator (Barana, 2000).

3.8 Metodologia analítica

3.8.1 pH

Foi feita utilizando-se pH-mêtro da marca Tecnopon modelo PA200 segundo metodologia descrita em APHA (1992).

3.8.2 Alcalinidade e acidez volátil

A determinação seguiu a metodologia proposta por Silva (1977).

3.8.3 Sólidos totais, fixos e voláteis

Os teores de sólidos totais, fixos e voláteis foram determinados segundo metodologia descrita em APHA (1992).

3.8.4 Carbono orgânico total

Foi medido através do aparelho analisador de carbono total (TOC-5000A, marca SHIMADZU), sob as seguintes condições: fluxo da amostra de 250 µL; temperatura de 682°C; gás de arraste da amostra: ar sintético "AGA".

3.8.5 Carga orgânica de entrada

A carga orgânica de resíduo que contém determinada concentração de matéria orgânica, é inversamente proporcional ao tempo de retenção hidráulica. É o parâmetro mais indicado para se medir a velocidade em que ocorre a digestão anaeróbia (Souza, 1984):

$$\text{Carga orgânica} = \text{vazão de resíduo/volume de reator} \times \text{DQO} \quad \text{Equação 1}$$

Este parâmetro foi determinado a partir do valor de carbono orgânico total (COT) em substituição ao valor de DQO sugerido pelo referido autor.

3.8.6 Cianeto total

Seguiu-se metodologia descrita por Essers et al. (1993), um método enzimático/colorimétrico.

3.8.7 Minerais

Segundo metodologia descrita em LANARV - Laboratório Nacional de Referência Vegetal, 1983.

3.8.8 Ácidos orgânicos

Foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência HP coluna e pré-coluna marca Bio-Rad modelo HPX-87H sob condições: fase móvel H₂SO₄ 0,01 N, fluxo da fase móvel 0,7 mL/min, temperatura da coluna 60° C e detector índice de refração, comparando-se valores obtidos na amostra com uma solução padrão de ácidos, o que permite a identificação e quantificação dos ácidos.

3.8.9 Composição e coleta do biogás

Foi quantificado o teor de O₂, N₂, CO₂ e CH₄ por metodologia proposta por CETESB (s.d) num cromatógrafo a gás marca FINNIGAN, modelo GC-9001, coluna Porapack-Q e peneira molecular à temperatura de 60°C. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio, e o detector de condutividade térmica, regulada à temperatura de 100°C.

O biogás foi coletado ao final de cada TRH avaliado, portanto, amostras em duplicatas de cada experimento. Um recipiente de vidro com tampa de borracha de aproximadamente 250 mL foi preparado para a coleta, conforme esquema da Figura 5, detalhe “g”. A tampa possuía dois canos entradas (diâmetro interno de 0,3 cm), um dos quais era conectado por mangueira de silicone ao reator metanogênico e o outro, ao gasômetro. A vedação foi feita com pasta de silicone em todas frestas. O gasômetro após medição da altura e da temperatura era forçado para baixo de forma que o biogás armazenado no gasômetro “lavasse” o recipiente de coleta. Então, as mangueirinhas de silicone eram fechadas com presilhas e pasta de silicone. Em seguida, o recipiente era enviado por malote da UNESP para análise do biogás no Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrônomicas e Veterinária/UNESP, Jaboticabal, SP.

3.8.10 Volume de biogás produzido

A determinação do volume de biogás produzido foi realizada por medida da altura do gasômetro deslocado diariamente, corrigindo-se este volume com relação à

umidade, fator F, no Quadro 3, e aplicando-se na Equação 2, tem-se o volume de gás nas CNTP:

$$\frac{P_1 \times V_1}{T_1} = \frac{P_2 \times V_2}{T_1} \times F \quad \text{Equação 2}$$

Onde: P₁ - Pressão na CNTP (760mmHg)

V₁ - Volume na CNTP

T₁ - Temperatura na CNTP (293 K)

P₂ - Pressão local de Botucatu, SP (691,86 mmHg)

V₂ - Volume medido (L)

T₂ - Temperatura medida (K)

F - Fator de correção de umidade a temperatura de medição de gás, segundo equação: Y = 1,0568 - 0,0034.X, r = 0,9979 (Fernandes Jr., 1995), onde X = temperatura em °C (obtida a partir de dados do Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT-USP).

Quadro 3 - Fator de correção de umidade (F) do biogás com relação à temperatura

Temperatura (°C)	Fator (F)
21	0,9854
22	0,9820
23	0,9786
24	0,9752
25	0,9718
26	0,9684
27	0,9650
28	0,9616
29	0,9582
30	0,9540

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

3.9 Aplicação do biofertilizante

Essa etapa correspondeu à aplicação do biofertilizante em solo para avaliar sua utilização na cultura do milho, planta escolhida porque é exigente em nutrientes e utilizada para evidenciar o efeito do fertilizante testado.

3.9.1 Instalação do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no Centro de Raízes e Amidos Tropicais /FCA – UNESP, Botucatu/SP, em vasos plásticos (PVC) com capacidade de 5 litros, preenchidos com 5 kg de solo cada vaso (Quadro 4) por 30 dias após a emergência das plantas.

Quadro 4 – Características químicas do solo utilizado no experimento de biofertilização.

P (mg/dm ³)	K (mmol _c /dm ³)	CTC (mmol _c /dm ³)*	V (%)**
4	0,8	67	7

* Capacidade de Troca Catiônica

** Saturação de Bases

O calcário dolomítico com PRNT (Poder Relativo de Neutralização Total) de 90% foi aplicado na quantidade necessária para elevar a saturação em bases a 70% (Raij et al., 1983² apud Cezar, 2001), cerca de 50g de calcário/kg de solo. Em seguida, os vasos foram incubados por um período de 25 dias, com umidade de aproximadamente 80%. Juntamente com o calcário, foi adicionado ao solo de cada vaso 47 mg de K (K₂O)/kg solo (usando cloreto de potássio com 60% de K₂O) e 0,34 g de P (P₂O₅)/kg de solo (usando superfosfato triplo com 45% de P₂O₅) para atender a necessidade da cultura do milho.

3.9.2 Semeadura e desbaste

Após o período de incubação, foram semeadas 10 sementes por vaso, híbrido DKB 350. O desbaste foi feito após a emergência das plantas, permanecendo 4 plantas por vaso.

² RAIJ, B., ROSAND, P.C., LOBATO, E., Adubação fosfatada no Brasil: apreciação geral, conclusões e recomendações. Doc./EMBRAPA, n. 21, p. 1-326, 1983.

3.9.3 Tratamentos

Os tratamentos foram diferentes fontes de fertilizantes nitrogenados, sendo que para os tratamentos T1 a T4, exceto a testemunha, foi utilizada a mesma dose de nitrogênio de acordo com a necessidade da cultura do milho, $0,3 \text{ g de N.kg}^{-1}$ de solo. Para testar o biofertilizante, efluente biodigerido anaerobiamente, utilizaram-se os efluentes dos experimentos 2 e 4, afluente do reator metanogênico estabilizado com NaOH 50% 1:0 com $2,38 \text{ g de N.L}^{-1}$ e afluente estabilizado com calcário dolomítico 1:0 com $1,96 \text{ g de N.L}^{-1}$, respectivamente, porque não foram diluídos. Nos tratamentos T5 e T6 a dose foi dobrada, de $0,6 \text{ g de N.kg}^{-1}$ de solo, para evidenciar o efeito dos biofertilizantes na cultura do milho.

Os tratamentos compreenderam:

T1 - Testemunha ou Controle sem N, mas com K e P;

T2 - Testemunha ou Controle com N ($3,3 \text{ g de uréia, que tem } 45\% \text{ de N}$), K e P;

T3 - Biofertilizante do experimento 2 com N ($63 \text{ mL.kg}^{-1} \text{ de solo}$), K e P, onde foi colocado ;

T4 - Biofertilizante do experimento 4 com N ($76 \text{ mL.kg}^{-1} \text{ de solo}$), K e P;

T5 - Biofertilizante do experimento 2 com N ($126 \text{ mL.kg}^{-1} \text{ de solo}$), K e P;

T6 - Biofertilizante do experimento 4 com N ($152 \text{ mL.kg}^{-1} \text{ de solo}$), K e P.

Cada tratamento foi composto de 5 repetições. A quantidade necessária dos fertilizantes foi dividida em 3 aplicações, sendo 10 dias após a emergência das plantas, 20 e 30 dias após a emergência das plantas.

Foi realizado comparação de médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A colheita das plantas para avaliação e do solo de cada vaso foi realizada 30 dias após a emergência. A parte aérea das plantas foi cortada rente ao solo.

3.9.4 Parâmetros avaliados

Os parâmetros que foram avaliados no biofertilizante foram: condutividade e minerais.

Os parâmetros que foram avaliados na parte aérea das plantas foram: comprimento de plantas, diâmetro de caule, peso úmido e seco, índice de eficiência agronômica (IEA) e minerais (N, P, K, Ca, Mg, S).

Os parâmetros que foram avaliados no solo após o experimento foram: condutividade, análise química (K, Ca, Mg), CTC e V%.

- **Comprimento de plantas e diâmetro de caule**

Após corte rente ao solo, as plantas de cada vaso foram esticadas e medidas em seu ponto mais alto. Em seguida, com um paquímetro o diâmetro do caule foi medido (Cezar, 2001).

- **Peso úmido e peso seco**

Após medição do comprimento e do diâmetro do caule, as quatro plantas por vaso foram pesadas em conjunto. Posteriormente o material foi lavado e seco em estufa de circulação de ar forçado com temperatura de 65° C por 72 horas, até que não apresentasse variação de peso (Cezar, 2001).

- **Minerais da planta**

O material seco foi encaminhado ao Laboratório de Análise Química de Planta do Departamento de Recursos Naturais – Ciência do Solo, onde foi moído e analisado os teores de N, P, K, Ca, Mg, S (Malavolta et al., 1997).

- **Índice de Eficiência Agronômica**

O IEA foi calculado conforme Cezar (2001), onde a testemunha (T2) serviu para estimar o nitrogênio nativo do solo e a comparação entre as fontes foi realizada em

relação à uréia, usada com referência. Esse cálculo foi feito para a quantidade de nitrogênio acumulada pela planta, sendo utilizada a seguinte equação:

$$IEA = \frac{N T - N T1}{N T2 - N T1} \times 100$$

Onde:

N T – quantidade de N acumulada nas plantas para os diferentes tratamentos com N (exceto a uréia)

N T1 – quantidade de N acumulada nas plantas para a testemunha T1, sem N

N T2 - quantidade de N acumulada nas plantas para a testemunha T2, cuja fonte de N foi a uréia

- **Condutividade**

A análise de condutividade foi realizada após o término do experimento, misturando-se uma parte de solo de cada vaso para duas partes de água deionizada. Essa mistura foi agitada e deixada em repouso até o solo decantar. A condutividade foi medida por condutivímetro modelo DM 3 marca Digimed, no líquido sobrenadante.

- **Análise química do solo**

Ao final do experimento, depois de retirada as plantas do solo, uma amostra por vaso deste solo foi analisada conforme metodologia de Raij & Quaggio (1983).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos referem-se aos reatores de estabilização e metanogênico, desconsiderando-se a fase de adaptação ao resíduo, pois o reator metanogênico já vinha sendo alimentado em regime contínuo com este resíduo. Dessa forma, as bactérias do reator metanogênico foram selecionadas para a manipueira. Considerou-se a adaptação das bactérias do reator metanogênico a cada carga orgânica e seu respectivo neutralizante de pH (NaOH ou calcário). As amostras para estabelecimento das cargas analisadas foram sempre analisadas em amostras coletadas após um tempo de retenção hidráulica de três dias.

4.1 Condições iniciais dos biodigestores de fases separadas

Os biodigestores vinham sendo operados, inicialmente, antes do experimento, com pH do efluente do reator acidogênico de 4,09 e do metanogênico de 6,45. A produção de biogás era de 9,79 L biogás.dia⁻¹. Os valores de carbono orgânico total (COT), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e fixos (SF), bem como suas respectivas reduções estão apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 - Carbono orgânico total, sólidos totais, sólidos voláteis e fixos presentes no afluente e efluente dos reatores acidogênico e metanogênico antes do início dos experimentos.

Análises	Reator Acidogênico			Reator Metanogênico			Redução total (%)
	Afluente	Efluente	Redução (%)	Afluente	Efluente	Redução (%)	
Carbono orgânico total (g.L ⁻¹)	13,5	12,4	8,3	12,4	9,8	20,8	29,1
Sólidos totais (%)	3,5	2,8	20,3	2,8	2,0	30,1	50,5
Sólidos voláteis(%)	1,0	0,7	31,4	0,7	0,8	12,5	43,9
Sólidos fixos (%)	2,5	2,1	15,7	2,1	1,2	44,8	60,4

Para início dos experimentos o reator acidogênico foi substituído pelos reatores de estabilização, onde ocorreu a fase acidogênica do processo de biodigestão anaeróbia. Os valores de redução total referem-se a redução do reator acidogênico e do reator metanogênico.

4.2 Caracterização do substrato

A composição da manipueira varia devido a variação da constituição da raiz de mandioca que é afetada por vários fatores, como época de colheita, variedade cultivada, tipo de solo, condições climáticas, dentre outros (Del Bianchi, 1998). Segundo Lamo & Menezes (1979) a composição físico-química da manipueira é variável, dependendo da forma de processamento das raízes, principalmente em relação a matéria orgânica e potencial tóxico.

Portanto, foi necessário caracterizar os dois lotes coletados para os experimentos e compará-los aos resultados obtidos dos lotes coletados na mesma época do ano por Barana (2000). Tais resultados estão no Quadro 6, 7 e 8.

Quadro 6 - Teores de sólidos totais, voláteis e fixos dos lotes de manipueira utilizados.

Lotes	Data de Coleta	Sólidos (%)		
		Totais	Voláteis	Fixos
1	03/10/2001	7,2	6,7	0,5
2	19/11/2001	7,1	6,8	0,3
Barana (2000)	21/10/1998	7,6	7,0	0,5
	11/11/1998	5,8	5,3	0,5

Observa-se que os teores de sólidos estão em conformidade com dados dos lotes coletados na mesma época de Barana (2000), que trabalhou com dez lotes de manipueira, mostrando que a variação não é tão grande assim e que provavelmente deve-se mais a influência das características sazonais, mesmo que sobre as raízes de mandioca.

A carga orgânica aplicada é o parâmetro mais indicado para se medir a velocidade em que ocorre a digestão anaeróbia (Souza, 1984). A análise de DQO mede a capacidade de consumo de oxigênio pela matéria orgânica presente na água residuária e é expressa como a quantidade de oxigênio consumido pela oxidação química, no teste específico. Entretanto, a análise de carbono orgânico total do resíduo quantifica diretamente a concentração de carbono na matéria orgânica existente (Batalha, 1988). A demanda química de oxigênio (DQO) é usada como uma medida de oxigênio equivalente do conteúdo de matéria orgânica da amostra, que é susceptível a oxidação por um oxidante químico forte, como dicromato. O carbono orgânico em água e resíduos líquidos é composto de uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos podem ser oxidados por processos biológicos (fração DBO) ou químicos (fração DQO). O carbono orgânico total (COT) é uma expressão mais conveniente e direta de conteúdo orgânico total do que DBO ou DQO. COT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos orgânicos, como nitrogênio e hidrogênio, e inorgânicos que contribuem para a mensuração da demanda química por DBO ou DQO (APHA, 1992). São medidas diferentes que não podem ser comparadas, mas correlacionadas pois ambas indicam o teor de matéria orgânica presente no resíduo, conforme se apresenta no Quadro 7, em que os dados de literatura estão expressos em DQO, e os dados experimentais em COT.

Quadro 7 - Carbono orgânico total e cianeto total dos lotes de manipueira utilizados.

Lotes	Data de Coleta	Carbono Orgânico Total (gCOT.L⁻¹)	Cianeto total (mg.L⁻¹)
1	03/10/2001	29,5	139,2
2	19/11/2001	30,8	123,0
Lotes	Data de Coleta	Demanda Química de Oxigênio (gO₂/L)	Cianeto total (mg/L)
Barana (2000)	21/10/1998	61,8	134,5
	11/11/1998	50,0	141,4

Observa-se que o teor de matéria orgânica da manipueira difere, mas o teor de cianeto total não apresentou grande variação, sendo o coeficiente de variação calculado de 8,22%.

Os nutrientes da manipueira utilizada e dos dados de literatura estão no Quadro 8.

Quadro 8 - Nutrientes e coeficiente C/N e C/P da manipueira utilizada.

Lotes	Data de Coleta	Nutrientes analisados (mg.L ⁻¹)													
		N	C	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Mn	Cu	Fé	Na	C/N	C/P
1	03/10/2001	2240	3100	600	2334	250	590	114	9,2	1,4	1,4	3,6	88	1,4	5,2
2	19/11/2001	1680	1900	220	840	125	170	18	8,8	0,4	0,6	3,2	28	1,1	8,6
Barana (2000)	21/10/1998	960	8173	111	894	1590	495	0	120	4,5	12,5	36	-*-	9,0	73
	11/11/1998	1300	5565	64	1340	960	300	0	110	0	9,0	14	-*-	4,0	86

-*- não analisado.

Segundo Nogueira (1986) para que ocorra boa eficiência no tratamento anaeróbio, o índice C/N deve-se situar entre 20 e 30, mas é possível ocorrer a digestão anaeróbia da matéria orgânica satisfatoriamente com C/N até 3. A relação ideal C/P é em torno de 150, com o fósforo na forma de fosfato.

Souza (1984) cita que estas relações devem ser de $C/N \leq 30$ e $C/P \leq 150$ para N e P efetivamente disponíveis para as bactérias. Para N - amoniacal e o ortofosfato. Caso não se tenha certeza dessa disponibilidade pode-se considerar suficientes as relações $C/N \leq 20$ e $C/P \leq 100$.

Barana (2000) cita que os sais de amônia são a única fonte de nitrogênio utilizada pelas bactérias metanogênicas.

Observa-se no Quadro 8 que estes valores do substrato foram diferentes dos valores ótimos citados. Mas, pesquisas anteriores citadas por Barana (2000) indicaram que esta deficiência nutricional não foi limitante para o processo de biodigestão anaeróbia, não sendo necessária a correção da concentração de macro e micro nutrientes na manipueira.

Dentre os elementos que mais variaram destacam-se carbono e fósforo.

4.3 Cargas orgânicas aplicadas no reator metanogênico

As cargas orgânicas de entrada (expressas em $\text{g COT.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) utilizadas no reator metanogênico nos diferentes experimentos são apresentadas no Quadro 9. Devido a estabilização ser realizada em batelada, os reatores de estabilização não tiveram carga orgânica de entrada.

Quadro 9 - Cargas orgânicas de entrada, no reator metanogênico nos quatro experimentos.

Experimentos	Carga orgânica média aplicada no reator metanogênico ($\text{gCOT.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
1	4,1
2	8,5
3	4,3
4	8,2

Feiden (2001), estudando águas residuárias de fecularias estabeleceu relação entre COT e DQO. Para o autor o valor de DQO era 4,41 vezes maior que o valor de COT. Por esta estimativa as cargas orgânicas nos experimentos 1, 2, 3 e 4 seriam 18,3, 37,3, 19,2 e 36,4 se expressos em $\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectivamente.

4.4 Caracterização das pedras de calcário utilizadas

Algumas das informações utilizadas na caracterização foram concedidas pela empresa Calcariaria Cruzeiro, localizada no município de Pereiras, SP. O calcário utilizado era de coloração cinza, umidade de 7,4%, poder de neutralização 83,4%, óxido de cálcio 24,2%, óxido de magnésio de 17,4% e poder relativo de neutralização total de 69,3%.

Teoricamente o teor de CaCO_3 é o teor de % CaO multiplicado pelo fator de 1,79 e de MgCO_3 é % MgO pelo fator 2,48. Portanto, o calcário dolomítico utilizado tinha 43,3% de CaCO_3 e 43,1 % de MgCO_3 (Villas Boas, 2002).

As densidades das pedras padronizadas de calcário foram de 1,8, 2,7, 2,1, 2,1, 2,6, 2,4, 2,6 g.mL^{-1} com um desvio padrão de 0,35%, sendo a média 2,35 g.mL^{-1} .

4.5 Resultados de consumo de neutralizante durante as cinéticas de estabilização *in vitro* com uma amostra de cada lote de manipueira

As diferenças de temperatura em que a manipueira nos reatores A e B foi estabilizada não interferiram nos resultados já que o objetivo foi analisar as características finais de desempenho do processo nos efluentes, principalmente o efluente do reator metanogênico.

4.5.1 Cinética de estabilização *in vitro* de manipueira com solução de NaOH 50% (p/v)

Segundo os resultados da cinética de estabilização testada *in vitro*, o volume médio necessário para manter o pH da manipueira do lote coletado em 03/10/2001 entre 5,5 e 6,0 está apresentado na Figura 7.

A quantidade total necessária de solução de NaOH 50% (p/v) foi de 33,25 mL por L de manipueira ou seja, 16,62 g de NaOH em escamas (p.a.), para alcançar a estabilização de pH a 6,09 em 6 dias de incubação a temperatura constante de 28° C. Este volume corresponde ao necessário para estabilizar 1 litro de manipueira.

Por cálculos, para estabilizar 100 L da manipueira do primeiro lote coletado nas mesmas condições que a cinética de estabilização *in vitro*, baseando-se neste valor, seriam necessários 1,73 kg de NaOH comercial em escamas, que tem 96% de pureza, e que também é conhecido vulgarmente como soda cáustica.

Houve necessidade de adição de maior quantidade de neutralizante de 2 a 4 dias de fermentação.

4.5.2 Cinética de estabilização *in vitro* de manipueira com pedras de calcário dolomítico

A partir das amostras coletadas no reator de estabilização para análise imediata de pH, observou-se que a estabilização da manipueira do lote coletado em 19/11/2001 entre 5,5 e 6,0 ocorreu no quarto dia, em seguida esta amostra após ficar incubada

por mais 72 horas, não apresentou acidificação com redução de pH, portanto, foi considerada como estabilizada.

O volume total necessário de calcário para atingir a estabilização foi de $28,9 \text{ g.L}^{-1}$ de manipueira, equivalente a $2,89 \text{ kg}$ de calcário a cada 100 L de manipueira deste lote.

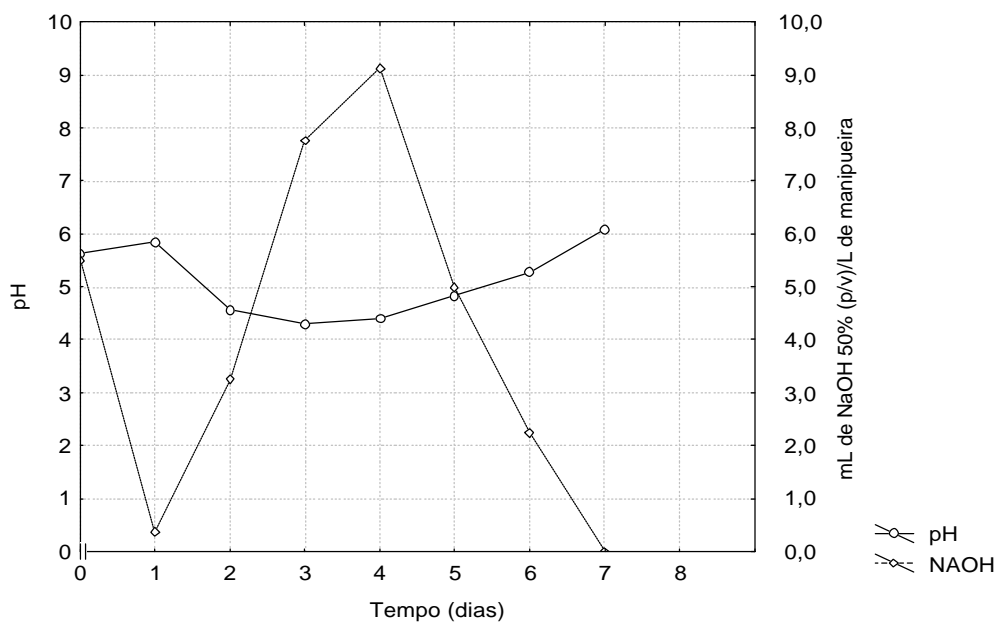


FIGURA 7 - Valores de pH e volume de NaOH 50% (p/v) gasto na estabilização da manipueira *in vitro*.

4.6 Resultados da estabilização dos lotes de manipueira da fase acidogênica

O Quadro 10 mostra resumidamente a quantidade de neutralizantes gastos na estabilização com NaOH e com calcário, tanto na cinética *in vitro* como na estabilização do lote de manipueira.

Quadro 10 - Consumo dos neutralizantes utilizados na estabilização *in vitro* e no lote em pH 5,5 – 6,0.

Neutralizantes	Estabilização pH 5,5 – 6,0			
	<i>In vitro</i>	Tempo	Lote	Tempo
NaOH escamas (p.a.)	16,6 g.L ⁻¹	6 dias	22 g.L ⁻¹	9 dias
Consumo	2,77 g (p.a.).L ⁻¹ .reator ⁻¹ .dia ⁻¹		2,46 g (p.a.).L ⁻¹ .reator ⁻¹ .dia ⁻¹	
NaOH escamas (comercial)	1,73 kg.100 L ⁻¹	6 dias	2,30 kg/100L	9 dias
Consumo	2,88 g(comer.).L ⁻¹ reator ⁻¹ .dia ⁻¹		2,55 g(comer.).L ⁻¹ reator ⁻¹ .dia ⁻¹	
Calcário	28,9 g.L ⁻¹	4 dias	29,3 g.L ⁻¹	4 dias
Consumo	7,22 g.L ⁻¹ reator ⁻¹ .dia ⁻¹		3,66 g.L ⁻¹ reator ⁻¹ .dia ⁻¹	

4.6.1 Estabilização do lote de manipueira com solução de NaOH 50% (p/v) no reator A

Conhecida a quantidade de hidróxido de sódio necessário para a estabilização de uma amostra da manipueira a partir da cinética (item 4.5.1), iniciou-se a estabilização do lote coletado em 03/10/2001 no reator A, prevendo-se que o volume necessário estaria ao redor de 1,73 kg de hidróxido de sódio comercial em escamas para estabilizar 100 litros de manipueira (16,62 g de NaOH p.a./L) a pH 5,5 e 6,0 ou **2,77 g de NaOH (p.a.).litro⁻¹.reator⁻¹.dia⁻¹ ou 2,88 g de NaOH comercial.litro⁻¹.reator⁻¹.dia⁻¹** em 6 dias, valores indicados pelo teste cinético *in vitro*. Mas houve necessidade de um ajuste do neutralizante quando trabalhou-se com 21 litros, atingindo a estabilização a pH final de 5,98 em 9 dias com 44,28 mL.L⁻¹, equivalente a 2,2 kg (p.a.) ou 2,3 kg (comercial) de NaOH por 100 litros de manipueira (22,14 g (p.a.) ou 23 g (comercial) de NaOH.L⁻¹) ou **2,46 g (p.a.) ou 2,55 g (comercial).litro⁻¹.reator⁻¹.dia⁻¹**. A quantidade necessária foi maior, mas não muito distante do calculado e foi adicionada logo no início da estabilização, 1 a 3 dias de fermentação (Figura 8). Atribui-se a redução da necessidade diária de hidróxido de sódio em relação ao previsto pelo teste *in vitro* após o terceiro dia da estabilização, à menor temperatura do reator de estabilização (26° C) que na BOD (28° C), em que foi realizado o teste cinético, aumentando-se assim, o número de dias de fermentação da fase acidogênica de 6 para 9 dias e, do gasto de neutralizante ao aumento de escala de manipueira.

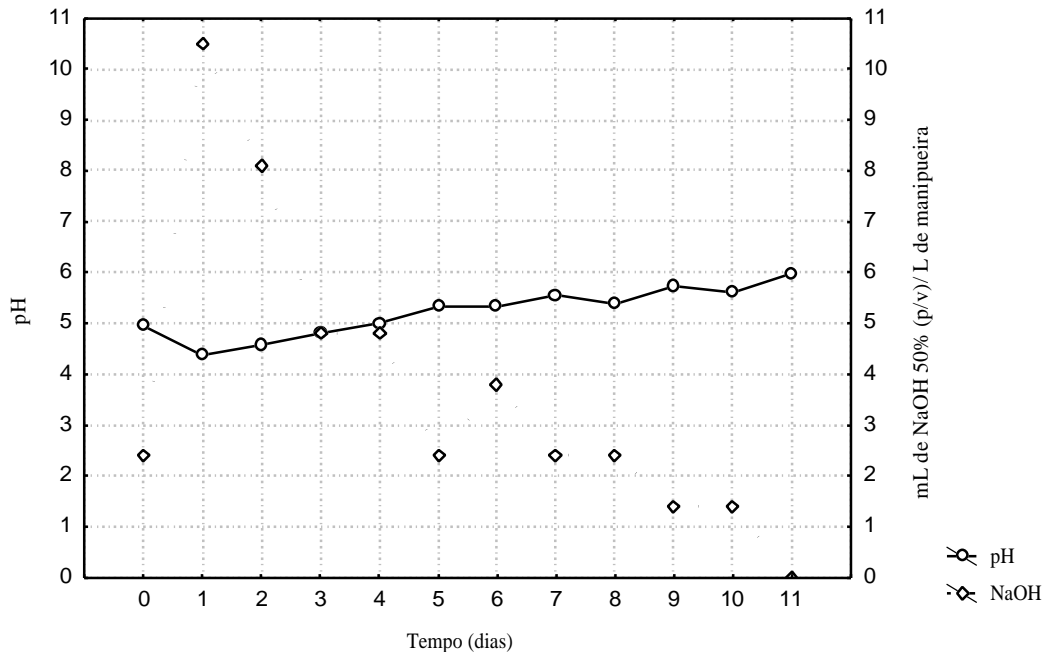


FIGURA 8 - Cinética de estabilização do lote de manipueira com NaOH 50% (p/v) em reator de estabilização A.

Barana (1996) estabilizou 50 litros de manipueira em 14 dias a temperatura ambiente de 27° C. Neste período gastou um total de 41,02 mL de NaOH a 50% por litro de manipueira para manter o pH entre 5,5 e 6,0 e avaliou o gasto do neutralizante em processo de aumento de escala, como sendo necessários 2 kg de NaOH comercial em escamas para estabilizar 100 litros da manipueira utilizada.

4.6.2 Estabilização do lote de manipueira com pedras de calcário dolomítico no reator B

O consumo de calcário para estabilizar um volume maior de 26 litros de manipueira foi praticamente a metade do que fora previstos pelo teste *in vitro*, atingindo a estabilização com 29,30 g/L ou **3,66 g.litro⁻¹.reator⁻¹.dia⁻¹** ao final de 4 dias no reator B, enquanto que uma amostra de 4,5 L da mesma manipueira incubada *in vitro* consumiu 28,9 g.L⁻¹ ou 2,89 kg.100L⁻¹ ou **7,22 g.litro⁻¹.reator⁻¹.dia⁻¹**, ao final de 4 dias.

Esta diferença deve-se a maior solubilização do calcário no reator de estabilização em relação ao teste cinético *in vitro* (item 4.5.2). Houve maior fluxo de manipueira durante a recirculação do material no reator de estabilização, e também ao fato de que no teste *in vitro*, as pedras foram pesadas logo após a estabilização de um volume de 4,5 L do lote de manipueira, portanto, as pedras nesta etapa foram bastante manipuladas, refletindo em um gasto de pedras que foi maior que o gasto observado quando se trabalhou com o lote de manipueira.

Após a estabilização da amostra *in vitro*, as pedras foram novamente colocadas no reator de estabilização para que um volume maior (26 L) de manipueira fosse estabilizado conforme os resultados do teste *in vitro*. Dessa forma, houve maior volume de manipueira em contato com as partículas de calcário e menor manuseio das pedras, pois a secagem e pesagem foram feitas somente após ser estabilizado o volume do lote todo, o que pôde ter interferido no consumo menor de neutralizante. Visualmente, foi observado que após esta fase, as pedras além de gastas, apresentavam esboroamento da área superficial.

O valor de consumo *in vitro* ($7,22 \text{ g.litro}^{-1}.\text{reator}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) é comparativamente grande, pois foi constatado em experimentos prévios, valores de consumos de calcário como $1,15 \text{ g.litro}^{-1}.\text{reator}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ e $2,13 \text{ g.litro}^{-1}.\text{reator}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ para dois lotes diferentes de manipueira (Ribas & Cereda, 2003).

4.7 Análises no afluente e efluente do reator de estabilização

Apresenta-se os resultados obtidos no acompanhamento do afluente e efluente estabilizados do reator de estabilização com NaOH 50% (p/v) e com calcário dolomítico na fase acidogênica. A produção e rendimento de biogás no reator de estabilização não foi considerada.

4.7.1 Carbono orgânico total (COT), teor de sólidos totais, sólidos voláteis e fixos e cianeto total

Os resultados de COT, DQO avaliado segundo Feiden (2001), teor de sólidos totais, sólidos voláteis e fixos e cianeto total dos afluentes e efluentes estabilizados com NaOH 50% (p/v) e calcário do reator de estabilização estão no Quadro 11.

Verifica-se no Quadro 11 que as reduções nos teores de sólidos totais e voláteis não se comportaram da mesma forma. Barana (2000) também observou este fato e explicou que as diferenças entre as reduções destes teores são devidas a retenção de sólidos particulados, presentes no afluente, pelo reator e pela diferença de células nos efluentes dos mesmos.

Observou-se também aumento no teor de sólidos fixos após a estabilização representado pela adição de sais dos neutralizantes de pH, sódio e cálcio.

Quadro 11 - Resultados de COT, teor de sólidos totais, sólidos voláteis e fixos e cianeto total do afluente e efluente do reator de estabilização e respectivas taxas de redução.

Parâmetros Analisados	Estabilização com NaOH 50% (p/v)		Redução (%)	Estabilização com calcário dolomítico		Redução (%)
	Afluente	Efluente		Afluente	Efluente	
COT (g.L ⁻¹)	29,5	25,4	14,1	30,8	26,8	12,9
DQO (g.L ⁻¹)*	130,3	111,9	14,1	135,7	118,2	12,9
Sólidos totais (%)	7,2	7,1	1,6	7,1	7,1	4,2
Sólidos voláteis (%)	6,7	4,7	30,0	6,8	5,3	22,2
Sólidos fixos (%)	0,5	2,4	- 343,6	0,3	1,8	- 480,6
Cianeto total (mg.L ⁻¹)	139,2	42,7	69,3	123,0	78,4	36,3

* Valor estimado apenas para referência segundo avaliação de Feiden (2001).

A redução da matéria orgânica representada pelo teor de carbono orgânico total foi coerente com dados de literatura em ambos tratamentos, pois Barana (2000) obteve redução de DQO de 4,3 % no reator acidogênico ajustando o afluente a pH 5,5 e 6,0 com NaOH 50% (p/v) e sem diluição.

Eastman & Ferguson (1981)³ apud Barana (2000) afirmam que a etapa que pode limitar a fase ácida é a hidrólise do substrato solúvel particulado. Já a produção de carbono solúvel é significativamente afetada pela queda do pH. O carbono orgânico produzido nesta fase consiste basicamente de ácidos orgânicos, que são de 85 a 95% do DQO medido, sendo os mais importantes o acético e o propiônico. Zoetemeier et al. (1982)⁴ apud Barana (2000), citam que nesta fase, a perda de DQO na forma de gás é restrita a menos de 10%, e quando o efluente a ser tratado é rico em glicose, sacarose ou amido, a hidrólise não é mais a etapa limitante do processo, pois esses carboidratos são facilmente hidrolisados.

Quanto ao teor de cianeto total, verificou-se redução nos dois tratamentos, sendo maior no efluente ajustado com NaOH.

Barana (2000) trabalhando com diversas diluições de afluentes que tiveram correções de pH a 5,5 e 6,0 com NaOH 50%, obteve reduções de cianeto total de 15,5 % (com carga orgânica de 18,4 g DQO.L⁻¹.d⁻¹) a 32,3 % (com carga orgânica de 20,60 g DQO.L⁻¹.d⁻¹) na fase acidogênica. A redução de cianeto segundo a autora, foi menor quanto maior o teor de entrada.

A estabilização no reator de estabilização de NaOH (reator A) foi de 9 dias, e do reator de estabilização de calcário (reator B) foi de 4 dias. Esta diferença pôde ter interferido na taxa de redução diferente de cianeto no reator A (69,3 %) e no reator B (36,3 %), sendo que as bactérias tiveram um TRH maior e portanto, mais tempo para degradar e se adaptar ao cianeto no reator A (9 dias) do que no B (4 dias).

4.7.2 Ácidos orgânicos, alcalinidade, acidez volátil e pH

Os resultados de alcalinidade, acidez volátil, pH estão no Quadro 12, e o perfil de ácidos orgânicos do afluente e efluente do reator de estabilização no Quadro 13.

³ EASTMAN, J.A., FERGUSON, J. F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *JWPCF*, v. 53, p. 352-366, 1981.

⁴ZOETEMEYER, R. J., VAN DEN HEUVEL, J.C., A. PH minfluence on acidogenic dissimulation of glucose in an anaerobic digester. *Wat. Res.*, v. 16, p. 303-11, 1982.

Quadro 12 - Resultados de alcalinidade, acidez volátil, pH do afluente e efluente do reator de estabilização.

Parâmetros analisados	Estabilização com NaOH 50%		Estabilização com calcário	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
PH	5,63	5,98	5,45	5,98
Alcalinidade (mg CaCO₃.L⁻¹)	2880	7560	2040	8400
Acidez volátil (mgCH₃COOH.L⁻¹)	3405	9603	2182	10476
Acidez volátil/Alcalinidade	1,18	1,29	1,07	1,25

Observa-se no Quadro 12, que foi possível estabilizar os valores de pH dos efluentes entre 5,5 e 6,0, como inicialmente estabelecido conforme a necessidade das bactérias acidogênicas (Souza, 1984), observa-se ainda um aumento na relação acidez volátil/alcalinidade de 1,29 para efluente estabilizado com hidróxido de sódio e de 1,25 para o estabilizado com calcário e, segundo Sampaio (1996) esta relação no processo anaeróbio em sistema de duas fases é supostamente maior que 1,0 na acidogênese pois obtém-se maior concentração possível de ácidos.

Os resultados de ácidos orgânicos (Quadro 13), mostram que nesta faixa de pH houve predomínio de ácido acético sobre os outros ácidos analisados. Não foi detectada produção de ácido valérico. Segundo Chynoweth & Isaacson (1987) aproximadamente 70% do metano produzido num biodigestor vem do acetato formado a partir do ácido acético pelas bactérias acetogênicas e o restante, 30%, da redução do CO₂ por H₂ a metano. Portanto, quanto maior for a produção de ácido acético, maior será a produção de acetato, pois o ácido é precursor deste sal, portanto, em ambos os casos houveram boas condições de fermentação.

Observa-se que houve produção de ácido propiônico de 7,21 g.L⁻¹ no efluente estabilizado com hidróxido de sódio, que formará propionato e que não tem o mesmo nível de consumo pelas metanobactérias que o acetato.

Observa-se que o ácido láctico estava presente no afluente utilizado na estabilização com calcário e que no efluente este valor diminuiu por ser degradado no processo.

Quadro 13 - Ácidos orgânicos do afluente e efluente do reator de estabilização.

Ácidos Orgânicos (g.L ⁻¹)	Estabilização com NaOH 50%		Estabilização com calcário	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Acético	0,27	26,95	0,86	29,23
Lático	-*-	-*-	0,59	0,36
Propiônico	0,06	7,21	0,19	0,23
Valérico	-*-	-*-	-*-	-*-
Total	0,33	34,16	1,64	29,82

-*- não detectado.

Yang & Guo (1990)⁵ apud Barana (2000) citam que para a formação do acetato, o propionato e o butirato são duas substâncias intermediárias mais encontradas em digestores anaeróbios, seguidos de lactato e etanol.

As bactérias metanogênicas hidrogenotróficas, que são responsáveis pela eliminação do H₂, têm um tempo estimado de duplicação de 8 a 10 horas, enquanto que as bactérias hidrolíticas formadoras de ácido têm um tempo de duplicação de 30 minutos, uma situação que pode conduzir ao declínio da atividade de metanogênicas e no acúmulo de H₂. O metabolismo das bactérias formadoras de ácido se altera, produzindo-se ácidos propiônico, butírico, capróico, valérico e lático em vez de acetato e H₂ (Ward, 1989).

4.7.3 Nutrientes

Os nutrientes foram analisados apenas nas amostras de efluentes estabilizados sem diluição (Quadro 14), já que os afluentes dos experimentos em que foram diluídos (1:1) tinham teoricamente o valor de aproximadamente a metade do valor do afluente sem diluição.

⁵ YANG, S. T., GUO, M. Kinetics of methanogenesis from whey permeate in packed bed immobilized cells bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 36, p. 427-436, 1990.

Quadro 14 - Nutrientes do afluente e efluente do reator de estabilização da manipueira com NaOH 50% (p/v) e com calcário.

Tratamentos		Nutrientes analisados (mg.L ⁻¹)													
		N	C	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Mn	Cu	Fe	Na	C/N	C/P
NaOH	Afluente	2240	3100	600	2334	250	590	114	9,2	1,4	1,4	3,6	88	1,4	5,2
	Efluente	1960	2200	510	1998	225	485	88	12,6	1,4	1,2	3,0	8400	1,1	4,3
Calcário	Afluente	1680	1900	220	840	125	170	18	8,8	0,4	0,6	3,2	28	1,1	8,6
	Efluente	1820	2700	280	1290	4155	2725	50	27,8	32	0,8	38	120	1,5	9,6

A Figura 9 ilustra os nutrientes que aumentaram (eixo Y +) e os que diminuíram (eixo Y -) após a estabilização com os neutralizantes utilizados.

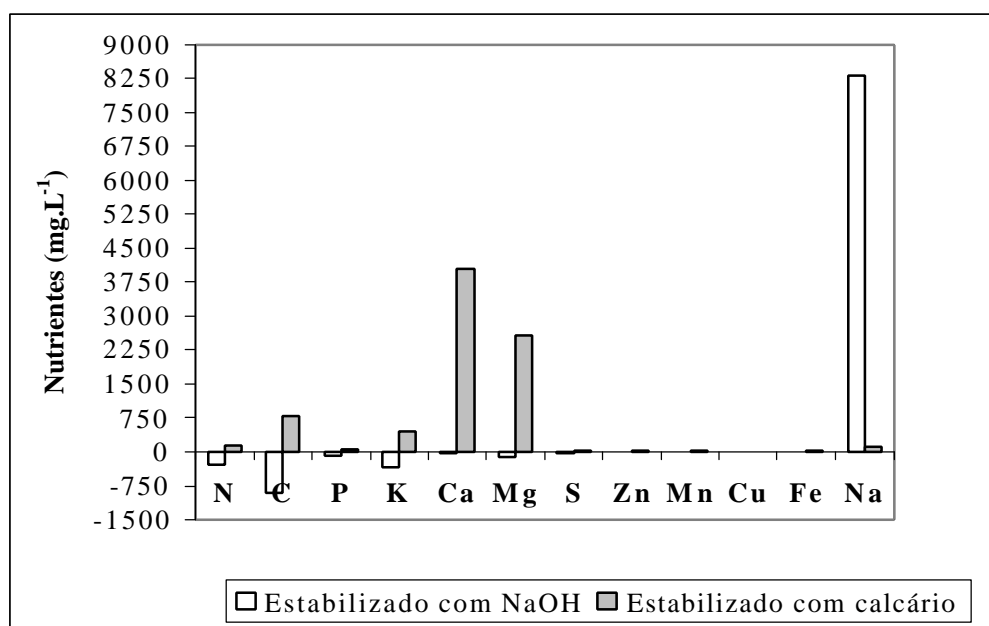


FIGURA 9 – Perfil dos nutrientes após a estabilização com NaOH 50% (p/v) e calcário.

Observa-se que o efluente estabilizado com calcário apresentou aumento no teor de todos os nutrientes, sendo em escala decrescente maior em Ca, Mg, C, K, N, Na, P, Fe, S, Mn, Zn e Cu. O aumento de cálcio e magnésio se deve ao neutralizante utilizado ser calcário dolomítico que é rico nestes minerais. O mesmo não foi observado no efluente estabilizado com hidróxido de sódio, no qual constatou-se redução nos minerais N, P,

N, Mg, P, S, Ca, Fe e Cu; e aumento nos minerais Na e Zn. O aumento do sódio foi devido uso do neutralizante no afluente durante a estabilização.

Este aumento de disponibilidade de nutrientes que ocorreu com o efluente tratado com calcário deve-se a sua característica corretiva. Por definição, corretivos são substâncias capazes de corrigir características desfavoráveis do solo como a acidez e, ainda carrear nutrientes para o solo, corrigido principalmente Ca^{+2} e Mg^{+2} . Além destes benefícios da calagem no solo, destacam-se a neutralização de H^+ e Al^{+3} , aumento da disponibilidade de P, S, Mo, N e K, aumento da atividade microbiana, dentre outros (Villas Boas, 2002). Durante a estabilização da manípueira esta capacidade de disponibilizar minerais pode ter ocorrido.

4.8 Análises no afluente e efluente do reator metanogênico

Os dados apresentados referem-se aos quatro experimentos analisados no reator metanogênico com os respectivos tratamentos do afluente, conforme Quadro 2, apresentado no item 3.7.

4.8.1 Produção e rendimento de biogás

A produção e o rendimento de biogás (Quadro 15) captado no reator metanogênico foi uma forma de avaliar a eficiência do processo.

Quadro 15 - Produção e rendimento de biogás no reator metanogênico com afluente estabilizado.

Exper.	Tratamentos	gCOT destruído. $\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	Biogás produzido ($\text{L}.\text{d}^{-1}$)	Produção biogás ($\text{L} \text{ gás}.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	Rendimento de biogás ($\text{L} \text{ gás}.\text{g COT}_{\text{destruído}}^{-1}$)
1	NaOH 50% 1:1	1,4	8,4	0,9	0,6
2	NaOH 50% 1:0	2,8	14,8	1,6	0,6
3	Calcário 1:1	1,8	11,8	1,3	0,7
4	Calcário 1:0	3,4	16,9	1,8	0,5

Observa-se no Quadro 15, que o rendimento de biogás foi semelhante em todos os experimentos estudados e houve maior rendimento nos experimentos 1 e 3, em que o afluente do reator metanogênico foi diluído na proporção 1:1.

Barana (1996) observou aumento de 2,2 a 77,4 L de biogás.dia⁻¹ com carga orgânica de entrada de 0,3 a 8,5 g DQO/L.d, respectivamente. O mesmo comportamento ainda relatado por Barana (2000) que observou que a produção diária de biogás no reator metanogênico aumentou com o aumento da carga orgânica de entrada, quando houve correção de pH entre 6,5 e 7,0 no afluente com NaOH 50%, obtendo 0,6 a 5,5 L gás.g DQO_{destruída}⁻¹ com carga orgânica de entrada de 18,4 a 53,5 g DQO.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente.

4.8.2 Metano no biogás

Em todos os experimentos estudados observou-se formação de metano no biogás (Quadro 16), através da queima direta quando ascendeu-se uma chama suavemente azul na ponta da canalização entre o reator metanogênico e o gasômetro. Mas os resultados da composição das amostras de biogás coletadas nestes experimentos não estão em conformidade com os resultados que normalmente são obtidos com outras amostras de biogás analisadas pelo Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrônomicas e Veterinária/UNESP na cidade de Jaboticabal, SP, onde as amostras de biogás do presente trabalho foram analisadas.

Devido a composição do ar atmosférico que é de 78% nitrogênio, 21% oxigênio e 1% outros gases, como gás carbônico e hélio (Moreira, 1987), provavelmente ocorreu contaminação das amostras do biogás com o ar durante o transporte, caracterizada pelo alto valor de N₂ e O₂. O tempo desde a coleta até o momento da análise foi de 2 a 3 dias, sendo que o ideal é analisar no mesmo dia da coleta. Portanto, os dados apresentados no Quadro 16 provavelmente não correspondem à realidade e não podem ser comparados com dados de literatura, por não se conhecer o grau de contaminação com ar atmosférico de cada amostra analisada. Os dados apenas indicam que houve formação de metano, portanto que, juntamente com as condições adequadas de pH, acidez, alcalinidade, ácidos orgânicos fazem

supor que as condições experimentais foram boas e proporcionaram a metanogênese. O gás H₂ não foi analisado nas amostras.

Quadro 16 - Resultados dos gases presentes no biogás do reator metanogênico.

Experimentos	TRH	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)
1	2°	1,63	17,14	46,49	34,74
	3°	6,81	14,73	51,32	27,14
2	2°	0,42	24,37	59,84	15,37
	3°	0,00	17,85	75,85	6,30
3	2°	0,00	20,89	68,77	10,34
	3°	5,35	13,82	50,03	30,08
4	2°	-*-	-*-	-*-	-*-
	3°	0,45	19,50	71,89	8,16

-*- não analisado.

Não foi possível analisar a amostra do 2° TRH do experimento 4, pois o recipiente de coleta que era de vidro, chegou quebrada no Departamento de Engenharia Rural.

Fernandes Jr. (1995) desenvolveu metodologia para coleta de biogás baseada na de Hempel para análise de gases, segundo Bacilla (1960)⁶. Segundo o autor, foi possível armazenar o recipiente de biogás por alguns dias até a sua análise, sem a contaminação com ar atmosférico. Uma camada de óleo mineral permanecia superficialmente no recipiente contendo o biogás, o que impedia a troca gasosa.

Este fato, evidencia que a contaminação dos recipientes coletores de biogás neste trabalho, ocorreu devido a metodologia inadequada para coleta do biogás. Sendo que o tempo, entre a coleta e a análise, não foi o fator limitante dos resultados.

⁶ BACILLA, M. *Curso de fisiologia de microrganismos*. Curitiba: Instituto de Bioquímica da Universidade do Paraná, 1960, 208 p. (mimeografado).

4.8.3 Carbono orgânico total (COT)

Os resultados de carbono orgânico total no afluente e efluente do reator metanogênico estão apresentados no Quadro 17.

Quadro 17 - Carbono orgânico total no afluente e efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.

Exper.	TRH	Carga orgânica (g COT.L ⁻¹ .d ⁻¹)	COT (g.L ⁻¹)			Redução (%)	Redução processo total (%)
			Substrato	Afluente	Efluente		
1	2°	4,0	14,8	12,1	8,0	34	45
	3°	4,2	14,8	12,7	7,6	40	49
2	2°	8,5	29,5	25,4	17,3	32	41
	3°	8,5	29,5	25,4	16,9	33	43
3	2°	4,5	15,4	13,4	8,3	38	46
	3°	4,2	15,4	12,7	7,7	39	50
4	2°	8,9	30,8	26,8	15,8	41	49
	3°	7,5	30,8	22,6	13,4	41	56

A redução do processo total foi obtida a partir dos valores de COT do substrato.

Observa-se que as taxas de redução não apresentaram variações representativas, sendo em média 37 % após a fase metanogênica e 47 % no processo total, desde a concentração inicial do substrato até o fim da fase metanogênica.

Barana (2000) obteve redução no processo total de 47% e 27% no teor de DQO, nas etapas que colocou manipueira sem correção de pH diluída com água na proporção 1:1 e sem diluição, respectivamente. E quando corrigiu o pH no afluente do reator metanogênico obteve reduções de 80% e 51%, nas mesmas diluições citadas. Dessa forma, observa-se que os experimentos tiveram taxas de redução entre os valores encontrados por Barana (2000) quando não corrigiu o afluente. Mas esta explicação, já não condiz com a taxa de 80% de redução atingida quando o referido autor trabalhou com afluente do reator metanogênico corrigido com NaOH e diluído 1:1. Como foi feito apenas correção imediata de

pH, o autor gastou menor quantidade deste neutralizante que na estabilização de pH. Neste caso, a quantidade do neutralizante pode ter prejudicado as bactérias que não estavam adaptadas ao afluente estabilizado com maior teor de NaOH.

As taxas de reduções encontradas neste trabalho não atendem de acordo com as recomendações da CETESB citadas por Barana (1996), que quando se refere a um tratamento de resíduo exigem redução da carga orgânica de 80%. Dessa forma, nestas condições seria necessário um pós-tratamento para o efluente do sistema como disposição em solo, sistemas *wetland*, dentre outros ou melhoramento do processo.

McCarty (1964) citado por Souza (1984) verificou que os metais Na, K, Ca e Mg presentes na digestão anaeróbia, quando combinados podem acarretar efeitos antagônicos ou sinérgicos, e efeito inibitório acima de determinadas concentrações. O sódio tem efeito inibitório a partir da concentração de 3500 mg/L, o cálcio a partir de 2500 mg/L e o magnésio a partir de 1000 mg/L.

De acordo com os dados apresentados no Quadro 14 (item 4.7.3), os afluentes do reator metanogênico chegaram a apresentar 8400 mg de Na/L, 4155 mg de Ca/L e 2725 mg de Mg/L, o que também pode explicar a redução de COT abaixo de 50% em todos experimentos.

4.8.4 Sólidos totais, voláteis e fixos

No Quadro 18 estão apresentados os valores e as taxas de redução dos teores de sólidos totais, voláteis e fixos da fase metanogênica.

Observa-se no Quadro 18 que houve aumento nos teores de particulados entre os quais, os minerais, representados por sólidos fixos nos experimentos 1 e 3, onde os afluentes foram diluídos com água na proporção 1:1, representados pelo sinal negativo na coluna referente às taxas de redução. Nestes experimentos foram colocados no reator, afluentes estabilizados com NaOH e calcário, respectivamente, o que pôde ter saído no efluente. No experimento 3, observa-se que o teor de sólidos fixos foi menor que no experimento 1, devido provavelmente a utilização do cálcio oriundo do calcário como meio

suporte para as bactérias para formação de grânulos, ficando este elemento aprisionado no reator.

Quadro 18 - Sólidos totais, voláteis e fixos no afluente e efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.

Exper.	TRH	Sól. Totais (%)		Redução (%)	Sól. Voláteis (%)		Redução (%)	Sól. fixos (%)		Redução (%)
		Afluente	Efluente		Afluente	Efluente		Afluente	Efluente	
1	2º	3,6	2,2	39	2,3	0,1	97	0,7	2,1	-189
	3º	3,6	2,2	37	2,3	1,1	53	0,7	1,1	-58
2	2º	7,1	4,2	41	4,7	2,1	55	2,4	2,1	13
	3º	7,1	4,6	36	4,7	2,3	50	2,4	2,2	9
3	2º	3,5	2,4	32	2,6	1,5	41	0,9	0,9	-5
	3º	3,0	2,1	32	2,6	1,1	43	0,9	0,9	-2
4	2º	7,0	3,8	45	5,2	2,3	55	1,8	1,5	17
	3º	5,9	3,6	38	4,3	2,3	46	1,5	1,3	16

4.8.5 Nutrientes

Análises de nutrientes foram feitas somente nos fluxos sem diluição, correspondentes aos experimentos 2 e 4, tanto no afluente como no efluente da fase metanogênica, pois pressupõem-se que os fluxos diluídos, apresentariam a metade dos teores de minerais. As amostras dos efluentes para esta análise foram retiradas no último dia do 3º TRH, para garantir uma maior adaptação das bactérias com o NaOH e com calcário. Os teores dos minerais analisados nos efluentes dos experimentos 2 e 4 estão apresentados no Quadro 19.

Quadro 19 - Nutrientes no afluente e efluente do reator metanogênico, experimentos 2 e 4.

Exper.	Tratamento	Nutrientes analisados (mg.L ⁻¹)													
		N	C	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Mn	Cu	Fe	Na	C/N	C/P
2	Afluente	1960	2200	510	1998	225	485	88	13	1,4	1,2	3,0	8400	1,1	4,3
	Efluente	2380	1400	200	2022	190	425	40	9,2	0,4	0,8	3,6	9600	0,6	7,0
4	Afluente	1820	2700	280	1290	4155	2725	50	28	32	0,8	38	120	1,5	9,6
	Efluente	1960	1400	41	1416	2225	2175	186	9,0	10	0,2	5,2	1800	0,7	34,1

A Figura 10 ilustra o aumento (eixo Y +) e redução (eixo Y -) nos nutrientes do efluente do reator metanogênico comparados ao valor do afluente.

Observa-se que houve aumento da disponibilidade dos nutrientes N, K, Fe e Na no efluente do experimento 2, e os demais nutrientes apresentaram redução. Já no experimento 4, houve aumento nos teores dos minerais N, K, S e Na.

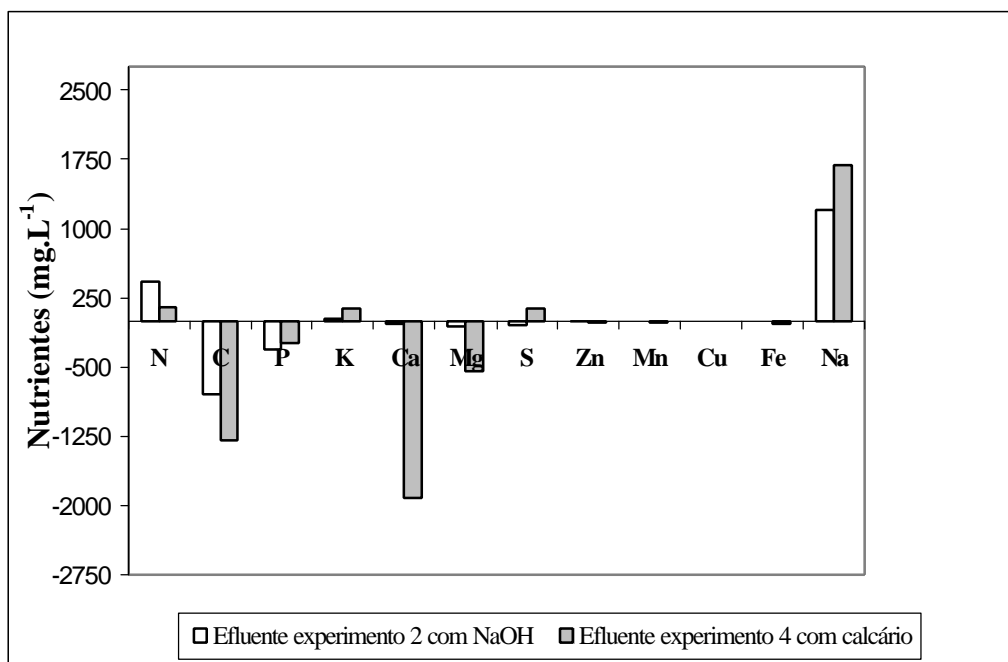


FIGURA 10 - Perfil de nutrientes no efluente metanogênico.

O grande aumento do sódio no efluente do experimento 2 foi devido ao neutralizante de pH utilizado nesta fase ser o hidróxido de sódio.

No experimento 4 na fase metanogênica, observou-se diminuição do cálcio e, um aumento incoerente do teor de sódio, pois nesta fase foi utilizado calcário como neutralizante. Isto significa que deveria aumentar o teor de cálcio ao invés de sódio. Mas o contrário ocorreu, provavelmente devido à apreensão das partículas insolúveis de cálcio dentro

do biodigestor pelas bactérias que podem formar um biofilme em tais partículas, utilizando-as como um suporte para fixação.

Morse et al. (1998)⁷ apud Cezar (2001), estudaram o comportamento do fósforo em reatores anaeróbios e evidenciaram que com a adição de cálcio, houve a formação de fosfato de cálcio, o qual se precipitou no reator, diminuindo o teor de fósforo no efluente.

4.8.6 Alcalinidade, acidez volátil e pH

Os resultados médios de alcalinidade, acidez volátil e pH dos efluentes dos TRH analisados nos quatro experimentos estão apresentados no Quadro 20.

Quadro 20 - Alcalinidade, acidez volátil e pH no efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.

Exper.	TRH	Carga orgânica (g COT.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Acidez Volátil (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	Relação AV/AL	pH
1	2°	4,0	9480	9021	0,95	7,70
	3°	4,2	10440	9894	0,95	8,06
2	2°	8,5	19920	18478	0,93	8,14
	3°	8,5	20280	19060	0,94	7,96
3	2°	4,5	11760	11349	0,96	7,57
	3°	4,2	11520	10185	0,88	7,66
4	2°	8,9	16965	16296	0,96	7,69
	3°	7,5	16440	17314	1,05	7,88

Observa-se nos resultados apresentados no Quadro 20 que os valores da relação acidez volátil/alcalinidade tenderam ao equilíbrio, próximos à unidade, ou seja, houve consumo dos ácidos orgânicos pelas metanobactérias. Os valores de pH final

⁷ MORSE, G.K., BRETT, S. W., GUY, J.A., LESTER, J.N. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Sc. Total environ.*, v. 212, p. 69-81, 1998.

demonstram eficiência do processo de biodigestão anaeróbia, sendo sempre acima de 7,5 o que caracteriza um efluente de fase anaeróbia metanogênica.

Os valores da relação AV/AL relacionados com a redução do carbono orgânico total do efluente estão apresentados na Figura 11.

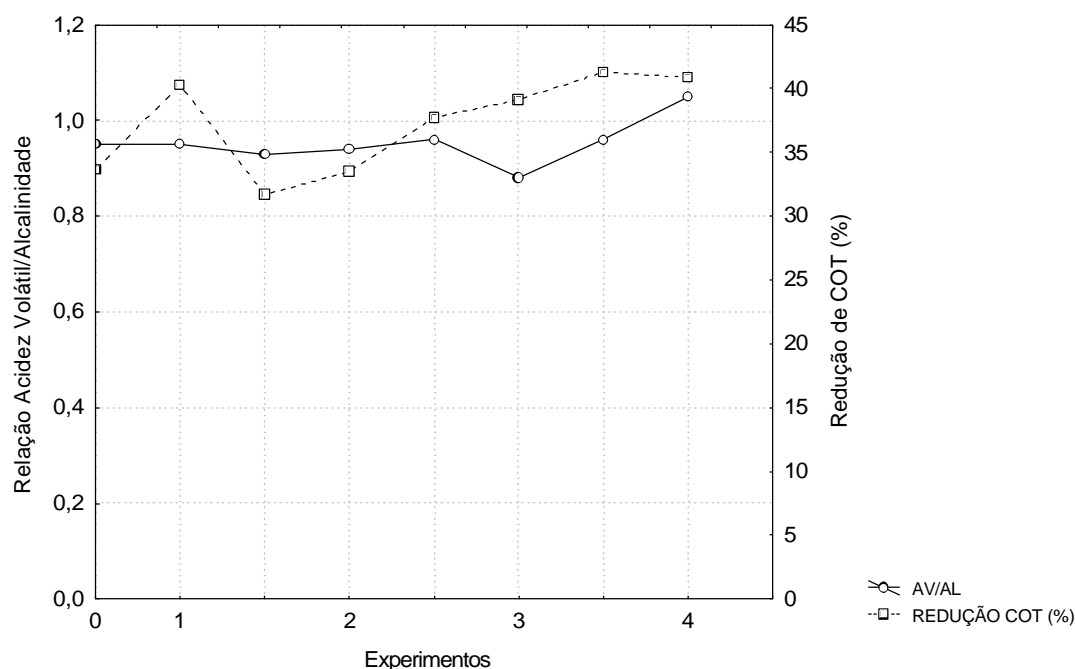


FIGURA 11 - Relação acidez volátil/alcalinidade e redução de carbono orgânico total no reator metanogênico, nos quatro experimentos.

Verifica-se que o perfil das reduções dos teores de carbono orgânico total foi semelhantemente e proporcional ao perfil da relação Acidez volátil/Alcalinidade em todas as etapas. Na etapa 4, observou-se maior redução e também maior valor para a relação AV/AL. Estes valores estão de acordo com os resultados encontrados por Barana (2000), quando trabalhou com afluentes do reator metanogênico sem correção de pH da manipueira, observou que as maiores reduções de demanda química de oxigênio ocorreram com valores de relação de AV/AL próximos a 1 e quando esta relação subiu para valores próximos a 8, a

quantidade de DQO destruída apresentou tendência a queda, indicando que as metanobactérias começavam ser inibidas.

4.8.7 Cianeto total

Os teores de cianeto total nos efluentes dos TRH estudados nos quatro experimentos, bem como as taxas de reduções encontram-se no Quadro 21.

Quadro 21 - Cianeto total no afluente e efluente do reator metanogênico nos quatro experimentos.

Exper.	TRH	Cianeto (mg.L ⁻¹)			Redução (%)	Redução Processo total (%)
		Substrato	Afluente	Efluente		
1	2°	69,58	21,36	12,39	41,99	82,19
	3°	69,58	21,36	16,37	23,36	76,47
2	2°	139,16	42,73	31,73	25,74	77,20
	3°	139,16	42,73	17,36	59,37	87,52
3	2°	61,47	39,18	12,89	67,10	79,03
	3°	61,47	15,22	1,44	90,54	99,98
4	2°	122,94	69,69	6,37	90,86	94,82
	3°	122,94	-*-	-*-	-*-	-*-

-*- não analisado.

As maiores taxas de redução ocorreram nos experimentos que tiveram o calcário como neutralizante, experimentos 3 e 4. Mas, os efluentes finais ainda não atingiram o teor limite de cianeto que deve ser de 0,2 mg.L⁻¹ para serem liberados ao meio ambiente, segundo Resolução n° 20, de 18 de junho de 1986, do Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, citada por Barana (2000). Neste caso, estes efluentes ainda teriam que passar por um sistema de pós-tratamento antes de serem descartados em corpos d'água ou aproveitados no solo como biofertilizante.

4.8.8 Ácidos orgânicos

Para comprovar a eficiência do processo, foi realizado a análise de ácidos orgânicos, a fim de verificar se a fase metanogênica se adaptava às diferentes condições de neutralizante e concentrações do afluente. Os resultados das análises estão no Quadro 22.

Quadro 22 - Ácidos orgânicos do efluente do reator metanogênico.

Experimentos	TRH	Ácidos orgânicos (g.L ⁻¹)			
		Acético	Propiônico	Lático	Valérico
1	2°	0,020	0,160	0,005	0,003
	3°	-*-	0,580	-*-	-*-
2	2°	-*-	0,820	-*-	0,010
	3°	-*-	3,690	-*-	0,010
3	2°	-*-	1,240	-*-	0,020
	3°	-*-	0,530	-*-	0,100
4	2°	0,070	2,040	-*-	0,020
	3°	-*-	2,260	-*-	0,040

-*- não detectado.

Observa-se pelo Quadro 22 que ácido acético e lático não foram detectados, e, portanto, consumidos pelas metanobactérias durante a fase metanogênica além do limite de detecção do método que é de 0,05 µg.mL⁻¹ de sucrose. O ácido propiônico não foi consumido totalmente, pois o substrato básico para alimentação das bactérias metanogênicas é preferencialmente ácido acético (Nogueira, 1986). Outra razão, é que pode ter ocorrido acúmulo de ácido propiônico no reator por não ser assimilado após os 4 experimentos. Segundo Archer et al. (1986)⁸ apud Fernandes Jr. (1995), o acúmulo de ácidos orgânicos pode ocorrer concomitante com a elevação dos níveis de hidrogênio, e, portanto, esse gás poderia ser monitorado com o objetivo de indicar o desempenho do reator durante o aumento de carga.

Segundo Ward (1989) as metanogênicas são sensíveis à acumulação de H₂, somente a pressões parciais desse gás, inferiores a 10⁻³ atm é que podem degradar os carboidratos em condições anaeróbias.

⁸ ARCHER, D.B., HILTON, M.G., ADAMS, P., WIECKO, H. Hydrogen as a process control index in a pilot scale anaerobic digester. *Biotechnol. Lett.*, v. 8, p. 197-202, 1986.

4.9 Avaliação econômica dos neutralizantes utilizados

Baseando-se em uma empresa de médio porte segundo Vilpoux (1998), como por exemplo, a Farinheira Plaza em Santa Maria da Serra, SP, há um processamento de até de 15000 t de raiz de mandioca por ano e, portanto, geração de 4500000 L de manipueira, que corresponde a cerca de 30% do peso úmido da quantidade de raízes que são processadas para produção de farinha de mandioca (Cereda, 1994). E ainda, no custo atual de mercado na região de São Paulo, SP, do NaOH comercial em escamas que é de R\$ 2,50.kg⁻¹ do produto e no custo do calcário dolomítico na região de Pereiras, SP, que é de R\$ 25,00.t⁻¹ ou R\$ 0,03.kg⁻¹, tem-se uma avaliação simplificada do custo variável que esta empresa teria com o neutralizante utilizado na estabilização de pH entre 5,5 e 6,0 da manipueira, apresentado no Quadro 23.

Quadro 23 - Avaliação do custo variável do neutralizante na estabilização da manipueira entre pH 5,5 e 6,0 em uma indústria processadora de mandioca de médio porte.

Avaliação	NaOH comercial em escamas	Calcário dolomítico
Experimento		
Gasto experimental*	2,3 kg.100 L ⁻¹	2,93 kg.100 L ⁻¹
Empresa (extrapolado a partir do experimento)		
Gasto anual	103.500 kg	131.850 kg
Custo anual	R\$ 258.750,00	R\$ 3.296,25
Gasto mensal (28 dias)	8.625 kg	10.987,50 kg
Custo mensal	R\$ 21.562,50	R\$ 274,69
Gasto diário	308,03 kg	392,41 kg
Custo diário	R\$ 770,10	R\$ 9,81

* Avaliado em laboratório.

Observa-se no Quadro 23, que o custo do neutralizante NaOH comercial em escamas é muito superior ao custo do calcário dolomítico.

O custo do calcário, segundo a avaliação realizada, corresponde a 1,27 % do custo com NaOH, sendo mais indicado para uso durante a estabilização da manipueira na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia.

Há maior facilidade de manipulação com as pedras de calcário que com o NaOH 50%, por ser uma solução perigosa e concentrada, exige mão-de-obra treinada e equipamentos que doseiem a quantidade de neutralizante necessária para estabilizar a manipueira. O uso de pedras de calcário dolomítico incentiva o uso e adoção desta tecnologia pelos empresários do setor.

Além disso, o biofertilizante rico em cálcio seria uma forma de reduzir custo, pois poderia ser aplicado nas áreas próximas da empresa e vendido aos agricultores, tornando-se mais um subproduto originado nas farinheiras com valor agregado.

Segundo Stival et al. (2000) a utilização de produtos cuja extração provém de recursos naturais não renováveis na agricultura tem perdido espaço para alternativas economicamente mais viáveis. O uso de fertilizantes químicos, que provêm da indústria petroquímica, tem sido evitado por alguns produtores, que buscam uma alternativa de baixo custo como o adubo orgânico, que permite uma melhor estruturação física do solo e possibilita a auto sustentabilidade da propriedade rural.

4.10 Avaliação da aplicação dos biofertilizantes no cultivo do milho

Os dados completos dos resultados de cada parâmetro avaliado quanto à aplicação dos biofertilizantes no milho com repetições são apresentados no Apêndice.

Algumas características dos biofertilizantes utilizados já foram citados anteriormente, item 4.8, uma vez que se trata do efluente do reator metanogênico nos experimentos 2 e 4. Para facilitar a discussão são resumidas no Quadro 24. Denominou-se biofertilizante 2 o efluente do reator metanogênico que foi estabilizado com NaOH 50% 1:0 na fase acidogênica e biofertilizante 4, o efluente do reator metanogênico estabilizado com calcário 1:0 na fase acidogênica.

Quadro 24 – Caracterização dos biofertilizantes, efluentes dos experimentos 2 e 4 do reator metanogênico.

Determinações analíticas	<u>Biofertilizante 2</u>	<u>Biofertilizante 4</u>
Sólidos Totais (%)	4,4	3,7
Carbono Orgânico Total (g.L ⁻¹)	17,1	14,6
Carbono (%)	1,4	1,4
Cianeto Total (mg.L ⁻¹)	24,5	6,4
g.L⁻¹		
N	2,38	1,96
K ₂ O	2,02	1,42
Ca	0,19	2,22
Mg	0,42	2,17
S	0,04	0,19
P ₂ O ₅	0,20	0,04
mg.L⁻¹		
Cu	0,80	0,20
Mn	0,40	10,40
Fe	0,40	5,20
Zn	9,20	9,00
Na (g.L ⁻¹)	9,60	1,80
PH	8,05	7,78
Relação C/N	6/1	7/1

Silva et al. (1999), avaliando os efeitos de adubos orgânicos na produtividade do milho, cita valores de nutrientes de um efluente de biodigestor anaeróbio de origem suína como sendo para C de 24%, N de 3%, K de 4,5 g.L⁻¹, Ca de 54 g.L⁻¹, Mg de 7 g.L⁻¹, P de 8 g.L⁻¹, Cu de 109 mg.L⁻¹, Mn 11 mg.L⁻¹, Fe de 1671 mg.L⁻¹, Zn de 345 mg.L⁻¹ e pH de 7,0. A análise das características deste efluente com vistas ao uso como biofertilizante, mostra que apresentavam teores maiores que os encontrados nos efluentes do tratamento de água residual de farinhas.

Observa-se no Quadro 24 que com exceção de N, P, K, Cu e Zn, o biofertilizante 4 apresentou teores maiores quando comparado ao biofertilizante 2.

A condutividade elétrica do biofertilizante 2 foi de 20 mS/cm e do biofertilizante 4 de 17 mS.cm⁻¹. Embora próximos, os valores de condutividade são muito altos, pois o comum de solução nutritiva do solo é de aproximadamente 1 mS/cm, que são as soluções de fertilizantes aplicadas ao solo. Segundo Batalha (1988) a condutividade elétrica é

proporcional à resistência medida entre faces opostas de um cubo de solução aquosa de 1 cm de arestas, a uma dada temperatura, ocorre proporcionalmente a quantidade de sais presentes neste meio. Segundo a Lei dos acréscimos não-proporcionais, quando os adubos são usados em grandes quantidades, há diminuição da produção da cultura. Quando o solo atinge um nível de saturação salina, há possibilidade de inibir a atividade microbiana do solo.

Quando se avalia biofertilizantes, o mais importante é a análise das plantas que receberam a aplicação. A avaliação dos caules mostrou que as plantas do tratamento 5 (biofertilizante 2 em dose dupla) apresentaram comprimentos médios de caules de 19,2 cm, inferiores aos demais tratamentos, que variaram de 26 a 28,5 cm. A diferença entre os diâmetros de caule apresentou pequena variação entre os tratamentos não sendo significativa esta variação ao nível de 5% de probabilidade (Quadro 25).

Quadro 25 – Comprimentos de plantas, diâmetros de caule médios, pesos úmido e seco do milho após 30 dias de cultivo.

Tratamento	Comprimento de planta (cm)	Diâmetro de caule (mm)	Peso Úmido (g)	Peso Seco (g)
1	27,4 b	3,9 a	10,7 ab	1,3 ab
2	28,5 b	4,2 a	12,3 b	1,7 b
3	27,1 b	4,8 a	14,0 b	1,6 ab
4	26,0 b	4,3 a	12,1 b	1,3 ab
5	19,2 a	4,3 a	8,4 a	1,2 a
6	27,6 b	4,3 a	13,7 b	1,6 ab
CV %	7,91	16,21	14,91	17,98

Comparação de médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, onde letras minúsculas comparam médias de tratamentos.

O tratamento 5 (biofertilizante 2 em dose dupla), apresentou efeito negativo quanto à altura de plantas de 19,2 cm, peso úmido com valor médio de 8,4 g e seco com 1,2 g diferindo-se das plantas dos demais tratamentos.

Os resultados da análise química foliar estão no Quadro 26.

Quanto ao nitrogênio, observou-se que as plantas do tratamento 2 (testemunha cuja fonte de nitrogênio aplicada foi uréia), assimilaram os maiores teores deste elemento. Nos tratamentos em que as fontes de nitrogênio foram os biofertilizantes,

apresentaram variação de 28,3 g.kg⁻¹, tratamento 5 (biofertilizante 2 em dose dupla) a 33,7 g.kg⁻¹, tratamento 4 (biofertilizante 4 em dose normal), que não diferiu pelo teste de médias do tratamento 6 com 33,3 g.kg⁻¹ (biofertilizante 4 em dose dupla). Portanto, depois das plantas tratadas com a testemunha, cuja fonte de N foi uréia, as plantas dos tratamentos que tiveram biofertilizante estabilizado com calcário, T4 e T6, apresentaram melhor absorção de N tanto na dose normal como na dupla.

Para o fósforo, observa-se no Quadro 26 que as doses em concentrações normais apresentaram maiores teores deste nutriente na parte aérea, demonstrando efeito positivo na absorção das plantas, T3 (biofertilizante 2 em dose normal), e T4 (biofertilizante 4 em dose normal).

As plantas do tratamento 5 (biofertilizante 2 em dose dupla), apresentaram teores inferiores em relação aos demais tratamentos que se referem ao uso do biofertilizante, tratamentos 3, 4 e 6, nos minerais K, Ca e Mg. Já o tratamento 4 (biofertilizante 4 em dose normal), proporcionou maior absorção pelas plantas nestes minerais, excetuando-se as testemunhas T1 e T2, destacando-se também o tratamento 6 (biofertilizante 4 em dose dupla), para Mg.

Quadro 26 – Análise química foliar das plantas de milho após 30 dias de emergência, médias de três repetições por tratamento.

Tratamento	N	P	K	Ca	Mg	S
	(g.kg⁻¹)					
1	17,3 a	2,4 bc	43,3 bc	6,7 d	4,2 c	2,1 a
2	37,7 d	1,7 a	29,7 a	8,3 e	4,9 d	3,3 b
3	30,3 bc	2,7 c	37,3 b	3,0 b	3,1 b	3,1 b
4	33,7 c	2,7 c	45,0 c	4,0 c	4,7 cd	2,6 b
5	28,3 b	2,0 ab	28,7 a	1,0 a	2,2 a	3,2 ab
6	33,3 c	2,5 bc	42,3 bc	3,0 b	4,7 cd	3,3 b
CV %	4,70	8,91	7,07	7,69	5,39	9,79

Comparação de médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, onde letras minúsculas comparam médias de tratamentos.

Os Índices de Eficiência Agronômica (IEA) relativos ao nitrogênio absorvido pela parte aérea das plantas de milho são apresentados no Quadro 27.

Quadro 27 – Percentual do IEA, calculado com base na quantidade de nitrogênio extraível pela parte aérea de plantas de milho.

Tratamento	IEA Nitrogênio (%)
T3	148,5
T4	80,4
T5	53,9
T6	78,4

O Quadro 27 mostra que o maior resultado quanto ao IEA foi obtido pelo tratamento 3 (biofertilizante 2 na dose normal), onde o efluente foi estabilizado com NaOH na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia da manípueira e que foi superior a 100% (índice de referência determinado para a fonte uréia). Observa-se que o mesmo biofertilizante aplicado na dose dupla, tratamento 5, apresentou efeito negativo no IEA, mostrado pelo menor valor de 53,4%. Já a aplicação do biofertilizante estabilizado com calcário na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia, tanto na dose normal como na dupla, não afetou o IEA, sendo de 80,4 % para tratamento 4 e de 78,4% para tratamento 6, respectivamente.

Em geral, ao nível de 5% de probabilidade, o diâmetro de caule não foi afetado pelos tratamentos. Mas, o efeito do tratamento 5, biofertilizante 2 na dose dupla, no comprimento de planta, no peso úmido e seco das plantas foi desfavorável, devido aos menores valores obtidos. O biofertilizante 4 na dose normal, tratamento 4, promoveu maior absorção foliar dos nutrientes N, P, K, Ca e Mg ao nível de 5% de probabilidade em comparação com os outros tratamentos que receberam os biofertilizantes, entre T3 e T6. Já biofertilizante 2 na dose normal, tratamento 3, promoveu o maior IEA com base na quantidade de nitrogênio extraível pela parte aérea das plantas de milho, sendo de 148%.

A aplicação dos biofertilizantes em culturas deve ser acompanhada por avaliações de seus efeitos no solo, como alterações de pH, teor de alumínio trocável, disponibilidade de bases no solo, dentre outras.

4.11 Considerações finais

Alguns aspectos ainda devem ser abordados quanto às condições experimentais do trabalho:

- Os experimentos 1 e 3 tiveram como característica comum a diluição com água na proporção 1:1. Sugere-se a possibilidade de diluir a manipueira nas condições da empresa com água de lavagem das raízes, para resolver o problema de disposição desta água residual sem necessidade de diluir com água limpa;

- A metodologia de coleta do biogás empregada afetou especialmente as coletas neste trabalho, prejudicando a análise do conteúdo do biogás produzido nos experimentos, o que limitou a interpretação dos resultados, não sendo possível tecer comentários que comparam a produção de metano entre os experimentos;

- A escolha entre os neutralizantes comparados poderia ser feita somente pela avaliação econômica, já que o custo do calcário é muito inferior ao custo do NaOH, e a eficiência do processo não foi afetada por ambos neutralizantes. Entretanto, o potencial efeito sobre o solo não deve ser negligenciado

- Um estudo que deve ser mais aprofundado é a utilização do efluente biodigerido anaerobiamente na fertirrigação com experimentos em campo por mais tempo de amostragem, visto que é uma alternativa prática e que apresenta mais esta vantagem para um pós-tratamento;

- Como sugestões para trabalhos futuros: avaliar o efeito da granulometria do calcário dolomítico na estabilização da manipueira na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia, aproveitando as partículas que são geradas durante a moagem do calcário; estudar um sistema de percolação da manipueira em tubos com pedras de calcário e; avaliar a formação de grânulos de microrganismos nas partículas de calcário; avaliar um sistema em que a manipueira seja diluída com a água de lavagem da farinha, cuja diluição aproximada é de 3:1.

5 CONCLUSÕES

Da análise dos resultados deste trabalho, pode-se concluir que:

- A estabilização da manipueira na fase acidogênica entre pH 5,5 e 6,0, pode ser feita em batelada tanto com NaOH como com calcário dolomítico, sendo a relação acidez volátil/alcalinidade de 1,29 e 1,25, respectivamente. Observou-se a produção de 26,95 g.L⁻¹ de ácido acético na estabilização com NaOH 50% e de 29,23 g.L⁻¹ com calcário dolomítico;

- O menor rendimento de biogás foi de 0,53 L.gCOT_{destruído}⁻¹ no experimento 4 com afluente estabilizado com calcário e sem diluição, e maior rendimento de 0,71 L.gCOT_{destruído}⁻¹ no experimento 3 com afluente estabilizado com calcário diluído com água na proporção 1:1;

- As menores taxas de redução de carbono orgânico total no processo total, ocorreram no experimento 2 em média de 42%, afluente estabilizado com NaOH sem diluição com carga orgânica de 8,5 gCOT.L⁻¹.dia⁻¹, e as maiores taxas no experimento 4 em média de 53%, com afluente estabilizado com calcário sem diluir com carga orgânica média de 8,2 g COT.L⁻¹.dia⁻¹.

- A utilização dos biofertilizantes biodigeridos estudados, ao nível de 5% de probabilidade, não afetou o diâmetro de caule. O tratamento 5, biofertilizante 2 na dose dupla, afetou negativamente o comprimento de planta, o peso úmido e seco das plantas,

sendo obtido os menores valores. O biofertilizante 4 na dose normal, tratamento 4, promoveu maior absorção foliar dos nutrientes N, P, K, Ca e Mg ao nível de 5% de probabilidade em comparação com os outros tratamentos que receberam os biofertilizantes, entre T3 e T6. Já biofertilizante 2 na dose normal, tratamento 3, promoveu o maior IEA com base na quantidade de nitrogênio extraível pela parte aérea das plantas de milho, sendo de 148%.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

BARANA, A. C. *Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica*. 2000. 95f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

BATALHA, B. L. (Org). *Glossário de engenharia ambiental*. 4. ed. Ministério do interior: Secretaria especial do meio ambiente, 1988. 119p.

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

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

BRITO FILHO, D. *Toxicologia humana e geral*. São Paulo: Livraria Atheneu, 2. ed. 1988. 736p.

CEREDA, M. P.; FLORS, A.; VALLÉS, S.; ALBEROLA, J. Tratamiento anaerobio en dos fases de suspensiones amiláceas I - Fase acidogênica. *Revista Agroquímica de Tecnología de Alimentos*, v. 26, p. 101 - 8, 1986.

CEREDA, M. P. Caracterização dos resíduos da industrialização da mandioca. In:____. *Resíduos da industrialização da mandioca*. São Paulo: Paulicéia, 1994. p. 11-50.

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

CEREDA, M. P.; MATTOS, M.C.Y. Linamarin – The toxic compound of casava. *Journal of venomous animals and toxins*, v. 2, n.1, p. 6-12, 1996.

CEREDA, M. P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In:____. *Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca*. São Paulo: Fundação Cargill, v. 4, p. 13-37, 2001.

CETESB. Determinação da DQO pelo método da ampola (colorimetria). São Paulo, s.d., 17p.

CETESB. Caracterização de efluentes de indústria de farinha de mandioca. São Paulo, 53p., 1994, mimeografado.

CEZAR, V. R. S. Efeito da biodigestão anaeróbia sobre a solubilização e a eficiência agronômica de diferentes fontes de fósforo. 2001. 79f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

CHYNOWETH, D.P., ISAACSON, R. Anaerobic digestion of biomass. New York and London: *Elsevier Applied Science*. 279P., 1987.

COLARD, P.P. Species of *Corynebacterium* isolated from fermented cassava roots. *Journal of Applied Bacteriology*, v.26, p.115-116. 1978.

CONN, E.E. *Acta Horticulturae*. 1994, 375, 31.

DAMASCENO, S. *Manipueira como substrato para desenvolvimento de Geotrichum fragans*. 1998. 117f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

DEL BIANCHI, V. L. *Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do Estado de São Paulo*. 1998. 118f.. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

ESSERS, S.A.J.A.; BOSVELD, M.; GRIFT, R.M.; VORAGEN, A.G.J. Studies on the quantification of specific cyanogens in cassava products and an introduction of a new chromogen. *Journal of Food and Agriculture*, v. 63, p.287-296. 1993.

FEIDEN, A. *Tratamento de águas residuárias de indústria de fécula de mandioca através de biodigestor anaeróbio com separação de fases em escala piloto*. 2001. 80f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

FERNANDES JÚNIOR, A. *Ocorrência de instabilidade e forma de seu controle na digestão anaeróbia de manipueira em reator de bancada de mistura completa*. 1989.118f. Tese (Mestrado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

FERNANDES JÚNIOR, A. *Digestão anaeróbia de manipueira com separação de fases: cinética da fase acidogênica*. 1995.139f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

FERNANDES JÚNIOR, A. Tratamentos físicos e biológicos da manipueira. In.: CEREDA, M. P. *Manejo, uso e tratamento de resíduos da industrialização da mandioca*. Fundação Cargill, v. 4, p.138-150, 2001.

FIORETTO, R.A. *Efeito da manipueira aplicada em solo cultivado com mandioca (Manihot esculenta, Crantz)*. 1985. 112f. Tese (Mestrado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

GHOSH, S.; CONRAD, J. R.; KLASS, D. L. Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge. *Journal of Water Pollution Control Fedding*, v. 47, n. 1, p. 30-45, 1975.

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

IKEDIONE, C.O., ONYIKE, E. The use of Linamarase in “gari” production. *Process biochemistry*, n.17, p.2-5, 1982.

INOUE, M. E.; TESCARO, M.D.; PINTRO, J.C. Influência do crescimento do milho (*Zea mays* L.) na fase inicial cultivado sob condições de diferentes relações de Ca/Mg, Ca/K e Mg/K no solo. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC/CNPq, 8, 1999, Cascavel. *Anais...*Cascavel:Edunioeste, 1999, p. 170-171.

LACERDA, T. H. M. *Estudo cinético da fase metanogênica de substrato de manipueira*. 1991. 114f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

LAMO, P.R.; MENEZES, T.J.B. Bioconversão das águas residuais do processamento de mandioca para a produção de biomassa. *Col. ITAL*, 10, 1-14, 1979.

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

LONGO, R. M.; ESPINDOLA, C.R.; BONI, N.R., Efeitos da vinhaça natural e biodigerida no comportamento químico de solos com cana-de-açúcar. *Revista Ecosistema*, v. 24, p.67-70, 1999.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S.A. *Avaliação do estado nutricional das plantas, princípios e aplicação*. Piracicaba: Potafós, 1997. 319p.

MOREIRA, I. *Geografia nova*. São Paulo: Ática, 2 ed., v. 1, 1987. 80p.

MOTTA, L.C. *Utilização de resíduos de industrialização de farinha de mandioca em digestão anaeróbia*. 1985. 119f. Tese (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

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

OKE, O.L. Cassava as food in Nigéria. *World Review of Nutrition Dietetics*, v.96, p. 227-250, 1968.

PARIS, T. M.; LEMA, J.M.; CASAS,C. Critérios de seleccción de tecnologia en la digestion anaerobia de águas residuales. *Ingen. Quim.*, v. 175, p. 143-50, 1983.

PATINHO, M.T.O. Viabilidade econômica do aproveitamento de biogás a partir da digestão anaeróbia da manipueira. In.: CEREDA, M. P. *Manejo, uso e tratamento de resíduos da industrialização da mandioca*. Fundação Cargill, v.4, p. 202-210, 2001.

PONTE, J.J. da; FRANCO, A. Manipueira, um nematicida não convencional de comprovada potencialidade. *Publicação da Sociedade Brasileira de Nematologia*, v. 5, p.25-33, 1981.

PONTE, J.J. da; FRANCO, A.; SANTOS, J.H.R. Eficiência da manipueira no controle de duas pragas da citricultura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 7, 1992, Recife. *Anais...Recife: Sociedade Brasileira de Mandioca*, p. 59, 1992.

RAIJ, B.; QUAGGIO, J. A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Instituto Agrônomo de Campinas, *Boletim Técnico*, n. 81, 1983. 31p.

RIBAS, M. M. F.; CEREDA, M. P. Ensaio preliminares de estabilização do resíduo manipueira com calcário, na fase ácida de biodigestores anaeróbios. In.: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 2, 2001, Campinas, *Anais... Campinas: Embrapa Meio Ambiente*, 2001.

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

SANTOS, C.F.C.; PASTORE, G.M.; DAMASCENO, S.; CEREDA, M. P. Produção de biosurfactantes por linhagens de *Bacillus subtilis* utilizando manipueira como substrato. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 33, p. 157-161, 2000.

SELMAR, D.; MEDERACKE, H.; BIEHL, B. *Angew. Botany*. 1995, 69, 119.

SENA, E.S.; PONTE, J.J. da. A manipueira no controle da Meloidoginose da cenoura. *Publicação da Sociedade Brasileira de Nematologia*, v.6, p. 95-98, 1982.

SILVA, M. O S. A. *Análises físico-químicas para o controle de estações de tratamento de esgotos*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1977. 226p.

SILVA, J. R. B. In: *Congresso Latino Americano de Raízes Tropicais e IX Congresso Brasileiro de Mandioca*: São Pedro - SP, 1996; p. 12-15.

SINGH, R.P.; KUMAR, S.; OJHA, C.S.P. Nutrient requirement for UASB process: a review. *Biochemical Engineering Journal*, v. 3, p. 35-54, 1999.

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

STIVAL, A.; KURACHI, S.A.H.; WEIRICH NETO, P.H. Avaliação da distribuição de fertilizantes orgânicos com aplicação manual. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 9, 2000, Londrina. *Anais...*Londrina: UEL, 2000, v. 3, p. 228-229.

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 – SC 1986. *Anais...*, p.72, Balneário de Camboriú – SC, 1986.

VERLENGIA, F.; GARGANTINI, H. Estudo sobre a eficiência de diferentes frações granulométricas de calcário no solo. *Bragantia*, v. 31, n. 10, p. 119-128, 1972.

VIEITES, R.L. Efeitos da adubação com maniveira sobre o rendimento e qualidade dos frutos de tomate. *Revista da Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.33, n. 8, 1998.

VILLAS BOAS, R. L. Corretivos da acidez do solo. *In: USO E MANEJO DE FERTILIZANTES E CORRETIVOS* (disciplina de pós-graduação da área de concentração Agricultura), 2002, Botucatu. *Apostila didática...* Botucatu: Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP, 2002. 20p.

VILPOUX, O. *As indústrias de mandioca nos estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais*. Botucatu: Centro de Raízes e Amidos Tropicais/UNESP, 1998. 83p.

WARD, O. P. *Biotecologia de la fermentacion*. Zaragoza: Editora Acribia, 1989. p. 249–255.

WOSIACKI, G.; FIORETTO, A.M.C.; CEREDA. M.P. Utilização da maniveira para produção de biomassa oleaginosa. *In: CEREDA, M.P. Resíduos da industrialização da mandioca*. São Paulo: Paulicéia, 1994, p. 151-162.

APÊNDICE

Resultados completos de análises do experimento com milho utilizando os biofertilizantes 2 e 4 da biodigestão anaeróbia da manipueira.

Tabela 1 – Altura de plantas, diâmetros de caule, pesos úmido e seco do milho após 30 dias de cultivo.

Trat.	Amostras	Comprimento de planta (cm)	Diâmetro de caule (mm)	Peso Úmido (g)	Peso Seco (g)
T1	1	25,50	0,32	9,59	1,04
	2	26,70	0,40	9,99	1,12
	3	30,50	0,46	12,80	1,73
	4	25,40	0,37	8,68	0,95
	5	29,10	0,39	12,27	1,50
T2	1	30,20	0,45	13,63	1,94
	2	27,80	0,45	13,43	1,76
	3	24,10	0,37	8,47	1,20
	4	30,70	0,42	13,94	1,93
	5	29,40	0,42	12,21	1,85
T3	1	29,60	0,57	17,30	2,03
	2	25,70	0,46	13,43	1,47
	3	26,70	0,42	13,50	1,41
	4	28,50	0,52	13,49	1,64
	5	25,10	0,34	12,47	1,39
T4	1	22,10	0,55	10,55	1,59
	2	19,00	0,42	8,31	1,15
	3	18,90	0,39	7,77	1,10
	4	19,90	0,42	8,73	1,21
	5	16,60	0,39	6,56	0,83
T5	1	25,20	0,45	12,78	1,26
	2	28,00	0,44	12,40	1,34
	3	27,20	0,44	13,95	1,43
	4	24,00	0,44	10,46	1,25
	5	25,70	0,41	11,05	1,24
T6	1	28,70	0,47	12,53	1,49
	2	28,00	0,47	14,60	1,72
	3	28,10	0,52	14,72	1,71
	4	24,50	0,47	11,30	1,24
	5	28,50	0,49	15,60	1,81

Tabela 2 - Análise química foliar das plantas de milho após 30 dias de emergência.

Trat.	Amostras	N	P	K	Ca (g.kg ⁻¹)	Mg	S
T1	1	17	2,7	41	7	4,2	2,7
	2	17	2,5	45	7	4,3	1,6
	3	18	2,0	44	6	4,0	1,9
T2	1	36	1,7	31	8	4,6	3,3
	2	38	1,7	30	9	5,0	3,4
	3	39	1,7	28	8	5,2	3,3
T3	1	30	2,4	36	3	3,3	3,3
	2	31	2,8	37	3	3,1	3,3
	3	30	2,8	39	3	3,0	2,8
T4	1	26	1,8	29	1	2,2	3,0
	2	31	2,0	30	1	2,1	3,1
	3	28	2,1	27	1	2,4	3,4
T5	1	33	2,6	50	4	4,7	2,5
	2	33	2,8	42	4	4,8	2,7
	3	35	2,7	43	4	4,6	2,7
T6	1	34	2,7	46	3	5,1	3,1
	2	32	2,3	39	3	4,5	3,4
	3	34	2,5	42	3	4,6	3,4