

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

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIA DE
FÉCULA DE MANDIOCA ATRAVÉS DE BIODIGESTOR ANAERÓBIO
COM SEPARAÇÃO DE FASES EM ESCALA PILOTO**

ARMIN FEIDEN

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

BOTUCATU - SP
Outubro - 2001

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

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIA DE
FÉCULA DE MANDIOCA ATRAVÉS DE BIODIGESTOR ANAERÓBIO
COM SEPARAÇÃO DE FASES EM ESCALA PILOTO**

ARMIN FEIDEN

Orientadora: **PROFa. DRa. MARNEY PASCOLI CEREDA**

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

BOTUCATU - SP
Outubro - 2001

Em memória de YARA LETICIA FEIDEN,
minha filha, que, durante 24 horas, lutando
com determinação pela vida, ensinou-me a
mais preciosa lição: LUTAR VALE A PENA

A minha esposa CRIS e a meus filhos
CRISTIANO, EDUARDO e AFONSO, pelo
apoio, estímulo, dedicação e pelas valiosas
horas de convivência sacrificadas durante a
realização deste trabalho.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

- À DEUS, pela vida.
- À meus pais, José Roberto (in memorian) e Margarida, pelo exemplo, pelos primeiros passos, pelos preciosos ensinamentos e por me ensinarem a valorizar o saber.
- À Prof^a Marney Pascoli Cereda, orientadora, pela atenção, estímulo, dedicação, paciência e sábios conselhos.
- À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade.
- À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- Faculdade de Ciências Agronômicas, pela acolhida.
- Ao Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT), pelo apoio e suporte.
- À MCR Alimentos, pelo apoio e cessão do espaço físico para implantação da pesquisa.
- À todos os Professores, pela dedicação e ensinamentos.
- Aos meus irmãos, pelo incentivo, apoio e cooperação.
- Aos colegas, pela cooperação, estímulo e amizade.
- Aos funcionários e amigos do CERAT, em especial, pelo apoio durante à realização das análises.
- Aos funcionários do curso, pela atenção e atendimento.
- À todos aqueles que, de forma direta e indireta, acreditaram e auxiliaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	1
SUMMARY.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	8
2.1 A importância econômica da mandioca.....	8
2.2 A fécula de mandioca.....	9
2.3 O processo industrial de produção de fécula.....	11
2.4 O problema: as águas residuárias da produção de fécula.....	14
2.5 As alternativas de tratamento.....	15
2.6 Os processos anaeróbios de tratamento.....	17
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1 Localização da pesquisa.....	23
3.2 O experimento.....	24
3.3 Captação e preparação do substrato.....	24
3.4 Reator acidogênico.....	26
3.5 Reator metanogênico.....	29
3.6 Desenvolvimento do experimento.....	30
3.7 Variáveis monitoradas.....	32
3.7.1 pH.....	33
3.7.2 Alcalinidade total, acidez volátil e relação acidez volátil/alcalinidade.....	33
3.7.3 Carbono orgânico total.....	33
3.7.4 Demanda química de oxigênio.....	33
3.7.5 Sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos e sólidos sedimentáveis.....	34
3.7.6 Cianeto total e cianeto livre.....	34
3.7.7 Temperatura.....	35
3.7.8 Produção de biogás e teor de CO ₂	35
3.7.9 Nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Caracterização do substrato.....	37
4.2 Acompanhamento e controle do sistema e dos reatores que o compõem.....	40
4.3 Remoção de carbono orgânico total, sólidos totais, sólidos voláteis, cianeto total e cianeto livre.....	45
4.3.1 Remoção do carbono orgânico total.....	45
4.3.2 Remoção dos sólidos totais e sólidos voláteis.....	50
4.3.3 Remoção de cianeto total e cianeto livre.....	55
4.4 Produção de biogás e indicadores de rendimento.....	57
4.5 Comparação do sistema proposto com o sistema de lagoas de estabilização.....	61
4.6 Potencial do sistema como gerador de energia.....	64
4.7 Considerações finais.....	66
4.8 Recomendações.....	68

	Página
5 CONCLUSÕES.....	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE QUADROS

Quadros	Página
1	Tratamentos aplicados, com suas respectivas vazões, cargas orgânicas e período de realização..... 31
2	Composição da manipueira oriunda da fecularia da empresa M.C.R. Alimentos Ltda., Município de Mercedes, Pr, em coleta realizada no dia 25/04/2001..... 38
3	Comparação da composição do substrato com dados da literatura..... 39
4	Resultados do pH, temperatura, acidez volátil (AV), alcalinidade total (AT) e relação AV/AT do afluente dos reatores acidogênico e metanogênico bem como do efluente do reator metanogênico..... 41
5	Resultados da análise do carbono orgânico total (COT) e sua taxa de redução..... 47
6	Resultado da análise de carbono orgânico total (COT) das amostras do reator metanogênico, no 3º tratamento com vazão de 583 L d ⁻¹ 48
7	Resultado da análise de carbono orgânico total (COT) das amostras do reator metanogênico, no 3º tratamento com vazão de 583 L d ⁻¹ , simulando a retirada dos dados discrepantes..... 49
8	Resultados dos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) e suas respectivas taxas de redução..... 51
9	Resultados do cianeto total e cianeto livre e suas respectivas taxas de redução..... 5
10	Resultados da produção de biogás, teor de CO ₂ e principais indicadores de rendimento..... 5
11	Comparação entre o sistema de biodigestão anaeróbia com separação de fases e o sistema de lagoas de estabilização..... 62
12	Características do sistema de biodigestão anaeróbia com separação de fases e do sistema de lagoas de estabilização..... 6
13	Potencial de produção de biogás pelos resíduos líquidos do processamento de mandioca e sua equivalência com outros combustíveis..... 3
	65

LISTA DE FIGURAS

Figuras		Página
1	Sistema Alfa Laval para extração de fécula de mandioca, segundo Anrain (1983).....	12
2	Esquema de biodigestão anaeróbia, mostrando as sequências metabólicas e grupos microbianos, adaptado de Chernicharo (1997).....	18
3	Sistema de captação, decantação e filtragem dos resíduos líquidos.....	24
4	Sistema de digestão anaeróbia com separação de fases.....	26
5	Gráfico da comparação das taxas de redução de carbono orgânico total (COT), observada e simulada, no reator metanogênico.....	49

LEGENDA

AT	Alcalinidade total.
AV	Acidez volátil.
AV/AT	Relação acidez volátil/alcalinidade total.
Cfa	Segundo a Classificação de Köppen, representa o tipo climático pluvial temperado, com a temperatura do mês mais frio entre 18°C e -3°C, a temperatura do mês mais quente superior a 22°C e a temperatura média entre 20°C e 21°C.
CH ₄	Gás metano.
CO ₂	Gás carbônico.
COT	Carbono orgânico total.
C:N	Relação carbono:nitrogênio.
C:P	Relação carbono:fósforo.
DBO	Demanda biológica de oxigênio.
DQO	Demanda química de oxigênio.
GLP	Gás liquefeito de petróleo
Grv	Meridiano de referência para cálculo da longitude, que passa pelo observatório astronômico de Greenwich, num subúrbio de Londres, Inglaterra.
HCN	Ácido cianídrico.
K	Potássio.
ST	Sólidos totais.
SV	Sólidos voláteis.
SF	Sólidos fixos.
TRH	Tempo de residência hidráulica.
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo.

RESUMO

As fecularias são indústrias que processam mandioca para obtenção de amido. São inúmeras as unidades reunidas, principalmente, na região oeste do Estado do Paraná, gerando uma grande quantidade de águas residuárias poluentes. A solução usual é o tratamento em lagoas de estabilização o que, porém, apresenta problemas como emissão de gases poluentes e ocupação de grandes áreas.

Os resultados obtidos neste trabalho referem-se ao tratamento de águas residuárias do processamento de uma indústria de fécula de mandioca, através de um sistema contínuo de biodigestão anaeróbia, com separação de fases, em escala piloto. Os biodigestores com separação de fases compreendem um reator acidogênico, cuja função é transformar o substrato bruto em ácidos orgânicos e um reator metanogênico que transforma estes ácidos em biogás e materiais orgânicos estabilizados. A separação de fases aumenta a estabilidade e a capacidade de trabalhar com materiais altamente solúveis, como os resíduos das indústrias de amido.

A pesquisa foi conduzida junto a empresa M.C.R. Alimentos Ltda, uma fecularia com capacidade de processar 250 toneladas de mandioca por dia, localizada no município de Mercedes, região Oeste do Estado do Paraná. Está situada no paralelo 24°09'18" de Latitude Sul e meridiano 54°09'26" de Longitude Oeste de Grv.

O sistema piloto contínuo de digestão anaeróbia consistiu em dois decantadores de 500 L, em série, seguidos de um reator acidogênico de 1.000 L e um reator metanogênico de 3.000 L. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente e sem correção de nutrientes e pH.

O melhor desempenho do sistema experimental foi obtido com vazão diária de 901 L, carga orgânica média de COT (carbono orgânico total) de 0,565 g L⁻¹ d⁻¹ (equivalente a uma DQO (demanda química de oxigênio) de 2,49 g L⁻¹ d⁻¹), e TRH (tempo de residência hidráulica) de 4,4 dias. Nestas condições a capacidade de remoção foi de 77% para COT e DQO; de 66% para Sólidos Totais; de 78% para Sólidos Voláteis; de 98% para Cianeto Total e de 94% para Cianeto Livre. Obteve-se um rendimento de biogás de 3,975 L por L de substrato tratado e de 0,895 L por L de reator por dia, com uma conversão de 0,391 L g⁻¹ COT removida.

Comparado ao sistema de lagoas de estabilização adotado na empresa, o sistema estudado apresentou vantagens com relação à produção de 16,10 m³ de biogás (com 28,65% de CO₂) por tonelada de mandioca processada e ao controle da emissão de gases poluentes. Como desvantagem apresentou maior complexidade e necessidade de maiores cuidados operacionais. A geração de biogás indica um potencial capaz de suprir: 30% da necessidade de calor para a produção de vapor; ou 100% da necessidade de calor para secagem direta da fécula; ou 50% da necessidade de energia elétrica. Com uma fonte própria de energia elétrica, a indústria pode superar uma restrição atual de 3 horas diárias de operação, devido ao horário de pico, possibilitando um aumento da capacidade de processamento em 12,50%.

Palavras-Chave: Energia, fécula, acidogênico, metanogênico, biogás.

**TREATMENT OF CASSAVA STARCH PROCESSING WASTEWATER
THROUGH A PILOT SCALE TWO-STAGE ANAEROBIC BIODIGESTER.**

Botucatu, 2001. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Author: ARMIN FEIDEN

Adviser: MARNEY PASCOLI CEREDA

SUMMARY

It was used a pilot scale two-stage anaerobic reactor to study the biological treatment of cassava wastewater. The research was carried at a Cassava processing factory, with a capacity of 250 metric tons day⁻¹. It is located in West Paraná, South of Brazil, near the border of the Paraná River, at the parallel 24°09'18" South latitude and meridian 54°09'26" West longitude of Grw.

The system consisted of two settling tanks with 500 L each, connected in series, followed by a two-stage anaerobic biodigester. The acidogenic reactor had a capacity of 1,000 L and the metanogenic had a capacity of 3,000 L. The experiment was conducted at ambient temperature, without nutrients and pH correction.

The best result were obtained at a flow rate of 901 L d⁻¹, with a TOC (total organic carbon) loading rate of 0.565 g L⁻¹ d⁻¹ (around a COD (chemical oxygen demand) of 2.49 g L⁻¹ d⁻¹) and a hidraulic residence time of 4.4 days. At this loading rate, the system achieved the following removal efficiencies: 77% of TOC and COD removal; 66% of Total Solids removal; 78% of Volatile Solids removal; 98% of Total Cyanide

removal and 94% of Free Cyanide removal. Also was obtained a average biogas yield of 3.975 L L⁻¹ wastewater added, 0.895 L L⁻¹ reactor day⁻¹, and 0.391 L g⁻¹ TOC removed.

Compared with the stabilization ponds system used at the factory, the proposed system advantages were a net biogas yield of 16.10 m³ ton⁻¹ cassava processed and the control of poluent gases. The disadvantages were more complexity and the need of more operacional attention. The biogas production indicate the capacity to suply 30% of the heat necessity to steam production; or 100% of the heat necessity to direct dry the cassava starch; or 50% of the electricity need of the factory. With a self source of energy, the factory can overcome a daily 3 hour restricted energy supply and have 12,5% more processing capacity.

Keywords: Energy, cassava starch, acidogenic, metanogenic, biogas.

1 INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Cranz) é a terceira cultura mais importante do país, tanto para uso alimentar quanto para o industrial. O beneficiamento industrial da mandioca gera, porém, uma série de resíduos cujo impacto no meio ambiente pode ser extremamente danoso.

Os principais resíduos gerados, segundo Bianchi & Cereda (1999) são: (1) *resíduos sólidos*, como casca marrom, entrecasca, descarte, crueira, fibra, bagaço e varredura; e (2) *resíduos líquidos* como água de lavagem; manipueira (água vegetal ou água de prensa) e água de extração de fécula. Destes resíduos, os líquidos, ou águas residuárias, são os que podem causar o maior impacto ambiental tendo em vista que, além de seu alto índice de DQO (demanda química de oxigênio), contém glicosídeos tóxicos, como a linamarina e a lotaustralina. Estas substâncias geram cianeto no resíduo, tornando-o altamente tóxico a todos os organismos aeróbios (Sayre, 1996; Cereda, 1996).

Na última década, a produção brasileira de fécula cresceu 175%, passando de 200 mil toneladas, em 1991, para 550 mil projetadas, para 2001 (Franco, 2001). No Estado do Paraná, o processamento industrial da mandioca concentra-se na região Oeste, onde predominam as indústrias de fécula. Segundo Doretto (1993), em 1989 esta região concentrava 60% da capacidade brasileira de produção de fécula, apesar de

conter apenas 38% das indústrias de processamento de mandioca do Estado. Segundo Kuczman (1996), no período de 1980 a 1996, a capacidade industrial instalada no Oeste do Paraná aumentou de 10 mil toneladas ano⁻¹ para 350 mil, representando um crescimento de 35 vezes. Este crescimento refletiu-se, igualmente, na produção de resíduos, o que acompanhou, proporcionalmente, o aumento da quantidade de mandioca processada. O Paraná, particularmente na região Oeste, tem enfrentado problemas ambientais devido à concentração destas indústrias e, conseqüentemente, dos resíduos por elas gerados.

O tratamento das águas residuárias de fecularias está sendo realizado, predominantemente, em sistemas de lagoas (Parizotto, 1999). Este sistema, porém, tem apresentado desvantagens, como: a emissão de gases para a atmosfera; sistema não otimizado de decomposição anaeróbia; risco de sobrecarga das lagoas e, finalmente, falta de monitoramento do processo.

A digestão anaeróbia tem se apresentado como uma opção viável para o tratamento da água residuária, como tem sido demonstrado pela linha de pesquisa implantada no CERAT-UNESP/Botucatu, além de trabalhos isolados de outros pesquisado-res. As pesquisas realizadas pelo grupo do CERAT têm se concentrado em biodigestores com separação de fases. Os biodigestores com separação de fases compreendem um reator acidogênico, cuja função é transformar o substrato bruto em ácidos orgânicos; e um reator metanogênico, que transforma estes ácidos em biogás e materiais orgânicos estabilizados. A separação de fases se caracteriza por aumentar a estabilidade e a capacidade de trabalhar com materiais altamente solúveis, como os resíduos das indústrias de amido. Para que resultados iniciais de laboratório ou escala piloto possam ser transplantados para a realidade das indústrias, há a necessidade de avaliar a tecnologia em condições reais.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o sistema em condições reais de indústria, para obter coeficientes técnicos que possam orientar o dimensionamento

de sistemas anaeróbios contínuos, com separação de fase, para tratamento de águas residuárias de feculárias.

O trabalho teve por objetivos específicos: (1) testar, nas reais condições de uma indústria, um sistema de tratamento da água residuária através de biodigestor anaeróbio com separação de fases, sem controle de temperatura e sem correção de pH; (2) avaliar a relação custo/benefício comparado com o sistema de tratamento através de lagoas de estabilização; (3) quantificar o potencial energético gerado pelo sistema e os possíveis usos do biogás no processo industrial e, (4) estudar variação de carga.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A importância econômica da mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma raiz de origem ameríndia e brasileira, tendo se propagado por toda a América. Também foi levada para a África e Ásia pelos colonizadores portugueses e espanhóis (Silva, 1996). Conceição (1983), chama a mandioca “a mais brasileira de todas as plantas econômicas, dada a sua ligação com o desenvolvimento histórico, social e econômico do nosso povo.” Segundo Silva (1996), vestígios arqueológicos encontrados na Amazônia indicam que o uso da planta já ocorre a mais de 7.000 anos.

No ano de 1995, a Nigéria foi o maior produtor mundial de mandioca. O Brasil foi o segundo colocado, com uma produção de cerca de 25 milhões e 500 mil toneladas (dados da FAO, citados por Bianchi & Cereda, 1999). Os mesmos autores estimam que 60%, ou cerca de 15 milhões de toneladas, do total de raízes colhidas são empregadas para produção de farinha de mandioca. O restante, cerca de 10 milhões, é utilizado para consumo humano ou animal, tanto de forma natural quanto industrializada, por exemplo, na forma de fécula e derivados. Segundo Silva (1996), em 1995 eram encontradas 425 empresas agroindustriais de processamento de mandioca no Centro-Sul e cerca de 15.000 no Norte-Nordeste, a maioria constituída de casas de farinha. A produção

brasileira de fécula (amido) de mandioca, em 2000, foi de 400 mil toneladas e para 2001 é esperada uma produção de 550 mil toneladas, segundo Franco (2001).

No Estado do Paraná, a cultura da mandioca tem representado importante papel no setor agrícola e agroindustrial nas últimas décadas. Segundo Doretto (1993), o Estado colheu em 1989 cerca de 85.445 hectares, com uma produtividade média de 21 toneladas por hectare, valor superior à média brasileira, de 12 toneladas por hectare. Em alguns municípios do Oeste do Estado, a média superou as 25 toneladas por hectare. Em termos de área colhida, a região Oeste foi responsável por 38% da produção do Estado naquele ano (Doretto, 1993).

2.2 A fécula de mandioca

Segundo Franco (2001) e Brito & Franco (2001), a fécula de mandioca passou de uma fatia de 30% de um mercado mundial de amidos de 650 mil toneladas, em 1991, para uma fatia de 40% de um mercado projetado para 1,4 milhões de toneladas em 2001. Esse mercado, dominado nos Estados Unidos pelo amido de milho, e na Europa pelo amido de batata, tem atraído para o Brasil a atenção e o investimento de empresas multinacionais. Segundo Maneepun (1996), a produção de amido de mandioca tem crescido rapidamente na Tailândia e na Indonésia e, tem potencial de crescimento, também, na América do Sul. Segundo esse autor, esses países têm preço competitivo e qualidade e, com isso, estão conquistando fatias de mercado tradicionalmente ocupados por outros amidos. Cerca de 56% da fécula de mandioca comercializada é utilizada, em nível mundial, na indústria de açúcares; 11% na produção de etanol; 8% em alimentos; 5% na produção de papelão corrugado; 4% em produtos não alimentícios; 2% no setor têxtil e o restante para usos diversos (Maneepun, 1996). O autor ainda indica as características positivas deste amido, que mostram um grande potencial para a aplicação na produção de plásticos biodegradáveis, amidos termoplásticos, biopolímeros, papel e produtos

alimentícios com baixas calorias.

No Brasil, Franco (2001) relata que o faturamento previsto para o setor de fécula é de US\$ 200 milhões, e a queda dos subsídios aos produtores europeus de amido de batata está estimulando um aumento nos investimentos de empresas multinacionais no Brasil. Estes investimentos estão sendo feitos tanto de forma isolada quanto através de associação com empresas locais. Na última década, o setor cresceu 175% e espera atingir a um faturamento de US\$ 1,0 bilhão no ano de 2.010, com uma produção estimada em cerca de 4,5 milhões de toneladas de fécula (Franco, 2001). Segundo o autor, só este ano dez novas fecularias estão começando a operar, com investimentos superiores a R\$ 25 milhões. Das demais 70 indústrias existentes, metade tem planos de expansão para os próximos anos.

No Paraná, a produção para fins industriais concentra-se nas regiões Oeste, Noroeste e Norte do Estado. A primeira região concentra as indústrias de fécula, abrigando 38% das unidades industriais do estado, respondendo por 60% da capacidade instalada de produção de fécula do País. Já as regiões Noroeste e Norte concentram as indústrias de farinha de mandioca, respondendo por 94% das unidades industriais deste setor (Doretto, 1993). Segundo Kuczman (1996), no período de 1980 a 1996, a capacidade industrial instalada no Oeste do Paraná aumentou de 10.000 toneladas ano⁻¹ para 350.000 toneladas ano⁻¹, representando um crescimento de 35 vezes. No mesmo período, o número de empregos diretos na atividade industrial aumentou de 20 para 800, um crescimento de 40 vezes. O valor do investimento no setor industrial aumentou de cerca de US\$ 0,5 milhões em 1980, para US\$ 28 milhões em 1996, representando um aumento de 56 vezes. Porém, se de um lado a concentração destas indústrias tem gerado empregos e riqueza, por outro, a concentração de resíduos tem trazido danos ao meio ambiente (Parizotto, 1999), e são necessárias soluções para resolver o problema.

2.3 O processo industrial de produção de fécula

A extração de fécula é efetuada em unidades industriais conhecidas como fecularias. Tradicionalmente, elas são distribuídas pela região produtora de mandioca. No Oeste do Paraná, a maior parte das fecularias tem uma capacidade de esmagamento variando de 100 a 300 toneladas de raízes por dia. Segundo Vilpoux (1996), no Brasil, as unidades de produção de fécula mais modernas utilizam equipamentos produzidos pela empresa Alfa Laval. Esta tecnologia foi desenvolvida no início da década de 70. Segundo o autor, durante os últimos 20 anos, pouquíssimos novos equipamentos foram agregados ao processo. O processo Alfa Laval pode ser visto na Figura 1.

Na sequência, o processo é descrito de forma sucinta, baseado nos trabalhos de Parizotto (1999) e Anrain (1983). As raízes de mandioca, após pesagem e avaliação do teor de amido, em balança hidrostática, são encaminhadas às moegas. Destas, seguem para o lavador, onde a lavagem é efetuada com água, em contra-corrente, enquanto as raízes são movimentadas e reviradas por um sistema de pás de aço revestidas de borracha. No início da lavagem é empregada água limpa, seguida de água vegetal reciclada (mais ou menos 40%) e, no final do lavador, é novamente utilizada água vegetal. Neste processo, só é retirada a película externa da raiz, a pele ou casquinha. A parte interna da casca, que representa de 8 a 15% do peso da raiz, apresenta amido, embora com um teor de cerca da metade do encontrado na polpa. Após a lavagem, as raízes passam por um operador que retira, manualmente, o pedúnculo das raízes.

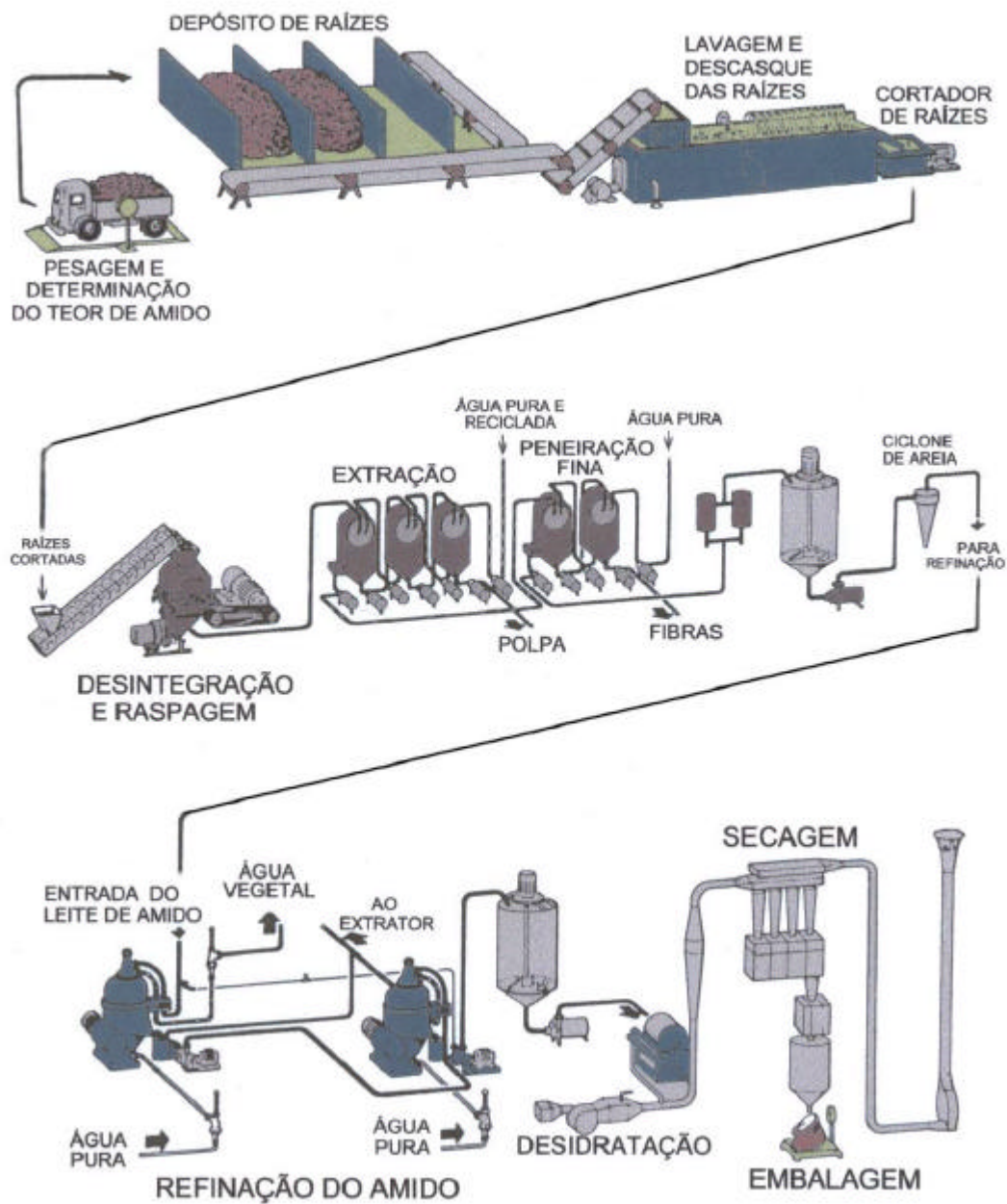


Figura 1: Sistema Alfa Laval para extração de fécula de mandioca, segundo Anrain (1983).

As raízes, na seqüência, são encaminhadas ao cortador de raízes, que as fraciona em pedaços de, aproximadamente, 30 mm de espessura. Seguem, então, para um desintegrador/raspador, que desintegra as células, liberando o amido. Esta é uma

etapa crítica do processo, pois a eficiência da extração do amido depende da perfeita desintegração das células nesta etapa. Neste momento, é liberada a linamarina que, em contato com a água e enzimas, produz acetona cianidrina e ácido cianídrico. Este ácido, dissolvido na água e em contato com materiais contendo ferro, pode formar ferrocianetos, provocando uma cor azulada no amido. Por isso, a partir deste ponto, todos os equipamentos e tubulações são feitos com aço inoxidável de alta qualidade. A polpa obtida com a desintegração passa, a seguir, para os extratores, cones rotativos em série, providos de peneiras cada vez mais finas. Assim, é assegurada uma eficiente separação do amido e das fibras de celulose. A polpa lavada ou bagaço, contendo 80-95% de água, é encaminhada para um depósito e, geralmente, destinada para alimentação animal. Já o leite de amido cru é encaminhado para centrífugas separadoras, que separam as impurezas e realizam uma concentração do mesmo; é a etapa de refinação. Em seguida, é efetuada uma desidratação mecânica num filtro contínuo à vácuo. O amido desidratado é encaminhado a um secador tipo pneumático, ou “flash dryer”, onde a umidade evapora mediante exposição à uma corrente de ar quente. O amido atinge, então, um teor de umidade final de 12 à 13%. Para evitar perdas de amido, através do escape junto com o ar de descarga, o secador é provido de ciclones de recuperação. O amido seco é encaminhado para o setor de embalagem, onde é acondicionado em sacos de 50 Kg ou sacões de 1.500 Kg.

Anrain (1983), apresenta um balanço de massa do processo de produção de fécula. Segundo o mesmo, o rendimento de produção de fécula, por tonelada de raiz, é de 250 Kg, com 12 a 13% de umidade. Como resíduos, em peso úmido, o autor cita 140 Kg de cascas, 5.670 Kg de água de lavagem, 1.100 Kg de água vegetal e 1.884 Kg de polpa e fibras (bagaço). Por este balanço, a soma total dos resíduos líquidos da indústria de fécula de mandioca é de 6.770 Kg, por tonelada de raiz de mandioca processada.

2.4 O problema: as águas residuárias da produção de fécula

As águas residuárias do processamento de mandioca, segundo Cereda (1996), recebem a seguinte denominação: (1) *água de lavagem das raízes*, é a água resultante do processo de lavagem das raízes, carrega em suspensão a terra e as cascas, que podem ser separadas por decantação e peneiragens; são geradas tanto em indústrias de farinha quanto de fécula; se não recebe adição de água vegetal, tem baixa DBO, resultante apenas das perdas decorrentes de quebras de raízes e da abrasão durante a lavagem; (2) *água vegetal (água de prensa ou manipueira)* é a água resultante da prensagem da massa ralada para obtenção de farinha ou da água resultante da extração da fécula; é a água que carrega a maioria dos solúveis presentes nas raízes, incluindo a linamarina responsável pela liberação do cianeto; tem DQO elevada, maior no processo de fabricação de farinha e menor na obtenção de fécula, devido à diluição desta última durante o processo de lavagem da polpa e das fibras; e (3) *água de extração de fécula*, resultante da concentração do leite de amido e que, geralmente, é reciclada no processo.

Segundo Pawlosky et al. (1991), em fecularias o volume de água gerado no lavador varia entre 2,5 e 5 m³ por tonelada de mandioca, e dependendo do tipo de equipamento utilizado são gerados mais 2 a 3 m³ de água vegetal por tonelada. Segundo Anrain (1983), a produção de águas residuárias, em Santa Catarina, situava-se em torno de 6,77 m³ por tonelada de mandioca, com DQO média de 6,153 g L⁻¹. O maior uso da reciclagem da água vegetal na lavagem da mandioca tem diminuído o volume global das águas residuárias. Segundo Parizotto (1999), no ano de 1993, nas 10 maiores fecularias do Estado do Paraná, o volume de líquidos gerado ficou entre 4 e 5 m³ por tonelada de mandioca processada. O mesmo autor, em estudo realizado em 1999, obteve valores médios de DQO de 7,66; 9,65 e 11,63 g L⁻¹, em três indústrias diferentes, mostrando que as diferenças entre as mesmas efetivamente ocorrem.

Um dos problemas do tratamento de águas residuárias de mandioca

é a presença de glicosídeos cianogênicos tóxicos, como a linamarina e a lotaustralina (Cereda, 1994). Estas substâncias são responsáveis por gerar cianeto no resíduo, tornando-o altamente tóxico aos organismos aeróbios (Sayre, 1996; Cereda 1996). Tanto as variedades bravas, quanto as mansas possuem estes componentes, sendo que nestas últimas em teores inferiores, e a entre-casca encerra teores maiores que a da própria polpa da raiz (Faria, 1978). Estes glicosídeos são formados por ligações beta da glicose e hidroxinitrilos (cianoidrina), que são potencialmente hidrolisável por ação de enzimas endógenas, dando origem a glicose, acetona e ácido cianídrico (Sampaio, 1996). A ingestão ou a inalação do ácido cianídrico (HCN) pode levar à morte, porque este composto interfere com a oxidase terminal, na cadeia respiratória. Isto ocorre devido à sua afinidade com o ferro, combinando-se com a hemoglobina do sangue para formar a ciano-hemoglobina (Cereda, 1994).

Parizotto (1999) cita o problema da sazonalidade do processamento de mandioca. A maior produção ocorre entre os meses de abril e agosto, que é considerado o período de safra. Nesta época, surgem riscos de sobrecarga, devido ao grande volume de resíduos produzidos. Isto é agravado pelo fato de ser esta a época com a menor temperatura média do ano, trazendo como consequência uma menor taxa de atividade dos microrganismos, fazendo com que a degradação dos resíduos seja mais lenta.

2.5 As alternativas de tratamento

No tratamento de resíduos líquidos podem ser utilizados 3 métodos principais, segundo Von Sperling (1995): (1) *métodos físicos*, nos quais são utilizados métodos onde predominam *forças físicas* como gradeamento, mistura, floculação, sedimentação, flotação, centrifugação e filtração; são os métodos mais simples, mais baratos e, geralmente, são empregados antes dos demais; (2) *métodos químicos*, nos quais a remoção ou conversão dos contaminantes ocorre pela adição de *produtos químicos* ou

devido à *reações químicas*, como precipitações, coagulações, adsorção e desinfecção; e (3) *métodos biológicos*, nos quais a remoção de contaminantes ocorre por meio de *atividade biológica*, como a remoção da matéria orgânica carbonácea e a desnitrificação.

Segundo Tchobanoglous & Schroeder (1985), Metcalf & Eddy (1991) e Von Sperling (1995), as alternativas de tratamento de resíduos líquidos são: (1) *tratamento preliminar* que se destina a remover sólidos grosseiros e areia, utilizando mecanismos de ordem física, como peneiramento e sedimentação; (2) *tratamento primário* destina-se a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes, utilizando processos físicos, como sedimentação e flotação; (3) *tratamento secundário* destina-se a remover a matéria orgânica que está na forma dissolvida ou em suspensão, e cuja remoção não foi possível nas etapas anteriores, baseia-se em processos mais complexos, concebidos de forma a acelerar processos naturais existentes na natureza; corresponde ao tratamento biológico utilizando reações bioquímicas através de microrganismos; e (4) *tratamento terciário*, que se destina a remover componentes poluentes específicos, não removidos nas etapas anteriores, como metais pesados, produtos tóxicos e contaminantes diversos, utiliza processos sofisticados e muito caros, só utilizados em casos muito específicos.

Os processos biológicos podem ainda ser classificados em processos aeróbios e anaeróbios, conforme trabalhos de Silva (1977), Tchobanoglous & Schroeder (1985), Metcalf & Eddy (1991), Oliveira (1993) e Von Sperling (1995, 1996a, 1996b e 1997).

No caso específico da mandioca, os estudos efetuados para o tratamento das águas residuárias são, predominantemente, de processos biológicos anaeróbios, embora trabalhos isolados tenham sido efetuados utilizando outros processos. É o caso do estudo realizado por Faria (1978), que obteve reduções de DQO de 44% utilizando coagulação e floculação química, com hidróxido de cálcio e sulfato de alumínio.

O mesmo autor, utilizando o processo aeróbio de lodos ativados obteve reduções de DQO da ordem de 90%. Observou, também, que a associação do tratamento químico e do tratamento biológico não foi satisfatório. Alguns trabalhos realizados utilizaram processos anaeróbios na fase inicial, seguidos de tratamento aeróbio. É o caso de Gabardo et al. (1981) que estudou o tratamento de despejos de fecularia por lagoa anaeróbia e aerada em série, obtendo remoções de DQO da ordem de 97,78%. Também Patza et al. (1983), estudando efluentes da biodigestão de vinhoto de mandioca, através de processos de lodos ativados e lagoas aeradas em série, obteve remoções de DQO na faixa de 87 a 91%.

2.6 Os processos anaeróbios de tratamento

A biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos é um processo bioquímico que utiliza ação bacteriana para fracionar compostos complexos e produzir um gás combustível, chamado biogás, composto basicamente por metano e dióxido de carbono (Vogels et al. 1988). Na Figura 2, pode se visualizar um esquema geral da biodigestão anaeróbia, adaptado de Chernicharo (1997).

Segundo Vogels et al. (1988) e Dolfing (1988), no processo de conversão da matéria orgânica, em condições de ausência de oxigênio, são utilizados aceptores de elétrons inorgânicos como NO_3^- (redução de nitrato), SO_4^{-2} (redução de sulfato), ou CO_2 (formação de metano). Os microrganismos responsáveis pelo processo de estabilização da matéria orgânica, via digestão anaeróbia, podem ser divididos, de uma maneira bastante simplificada, em bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas.

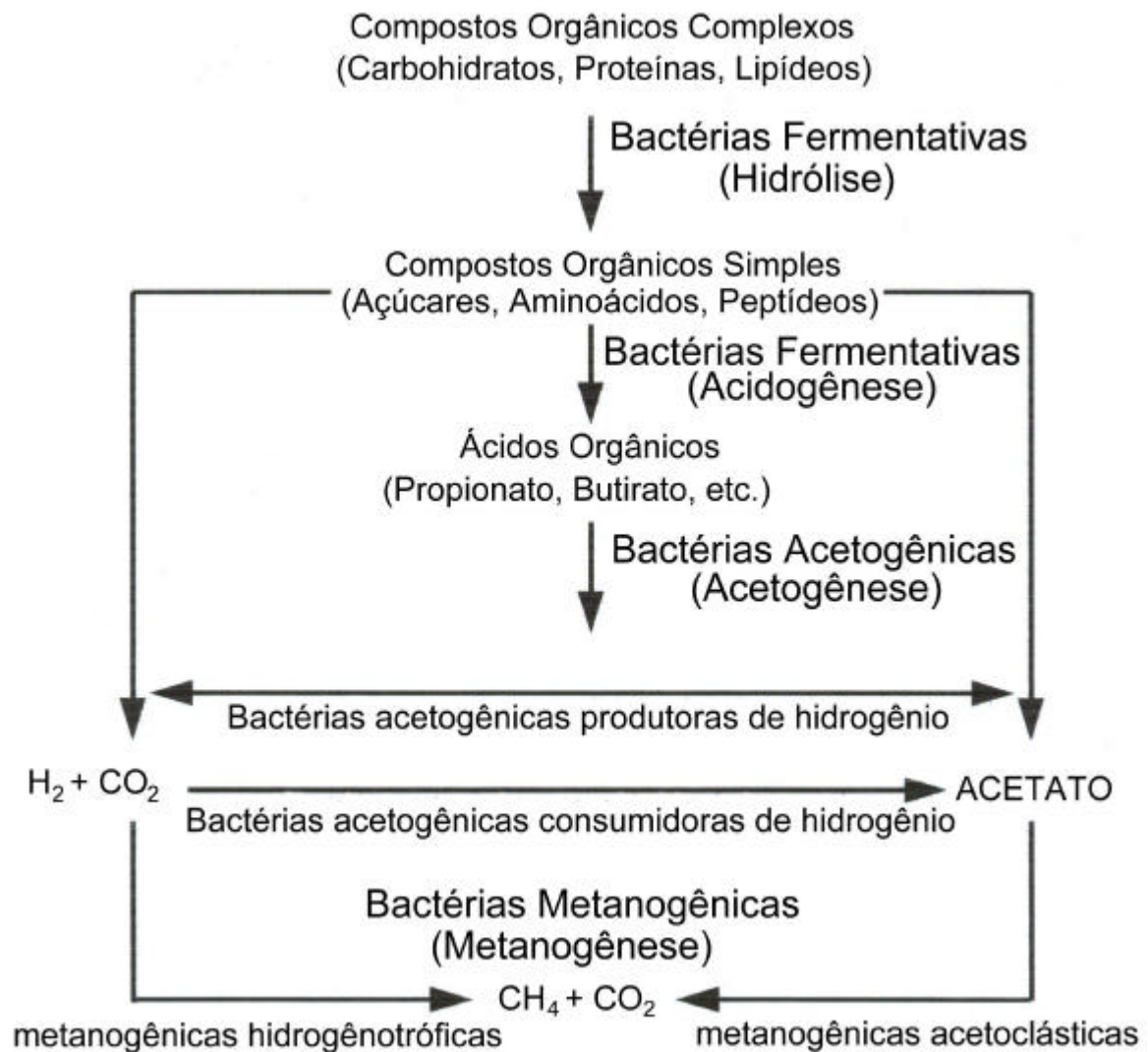


Figura 2: Esquema da biodigestão anaeróbica, mostrando as seqüências metabólicas e grupos microbianos, adaptado de Chernicharo (1997).

De acordo com Chernicharo (1997) e Nogueira (1992), as bactérias fermentativas transformam, por hidrólise, os polímeros em monômeros e, através de enzimas extracelulares, estes últimos em acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos de cadeia curta, aminoácidos e outros produtos como glicose. As bactérias acetogênicas são conhecidas como produtoras de hidrogênio e convertem os produtos gerados pelas bactérias fermentativas (açúcares, aminoácidos, peptídeos) em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (Gunnerson et al., 1989; Chernicharo, 1997). As bactérias metanogênicas podem ser subdivididas em dois grupos: as hidrogenotróficas e as acetoclásticas (Oremland, 1988; Chernicharo, 1997). Os produtos resultantes das bactérias

acetogênicas são substratos essenciais para que as bactérias metanogênicas possam produzir principalmente metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). As bactérias hidrogenotróficas produzem metano a partir da redução do dióxido de carbono, enquanto as acetoclásticas utilizam o acetato (Dolfing, 1988). Estes microrganismos são anaeróbios estritos, sendo muito sensíveis à choques térmicos, e a valores de pH muito baixos ou altos, bem como à altas concentrações de ácidos orgânicos (Vogels et al., 1988; Chernicharo, 1997). A literatura apresenta revisões sobre os principais aspectos da biodigestão anaeróbia. Dentre estas, citamos os trabalhos de: Vogels et al. (1988), sobre a bioquímica da produção de metano; de Colberg (1988), sobre degradação anaeróbia de celulose, lignina e seus derivados; de Dolfing (1988), sobre acetogênese; de McInerney (1988), sobre a degradação anaeróbia de proteínas e gorduras; de Oremland (1988), sobre bioquímica da bactéria metanogênica; de Gunnerson et al. (1989) e Schink (1988), sobre aspectos tecnológicos da biodigestão e sistemas anaeróbios.

Uma etapa importante no uso da biodigestão anaeróbia, em tratamentos de resíduos, ocorreu com o desenvolvimento do reatores UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente com leito de lodo). Segundo Zeeuw (1988), o primeiro reator UASB foi testado na Universidade de Wageningen, na Holanda, em 1971, sendo os resultados obtidos publicados em 1980 por Lettinga, Zeeuw e colaboradores. O autor relata que nos primeiros testes do sistema em escala piloto junto à indústria, foi observado que, com o passar do tempo, formou-se um lodo granulado bem característico e com excelentes qualidades de sedimentação. O acúmulo deste lodo no reator permitiu um aumento de carga significativo, chegando a 30 Kg DQO por m^3 de reator por dia, com águas residuais do processamento de beterraba açucareira. Com a implantação na unidade industrial, na sequência, a mesma granulação e acúmulo de lodo se repetiram, garantindo o sucesso da degradação deste substrato. Ainda segundo o autor, isto se repetiu para vários substratos diferentes, mostrando ser uma característica deste tipo de reator. Schink & Thauer (1988),

Zeeuw (1988), Hulsdorf Pol et al. (1988) e Paris et al. (1988) estudaram as características do lodo e as causas da sua formação.

Entre os processos anaeróbios em uso, para o tratamento de águas residuárias do processamento de mandioca, estão as lagoas anaeróbias. Segundo Parizotto (1999), as indústrias de fécula da região Oeste do Paraná utilizam, atualmente, um sistema de lagoas de estabilização. O autor relata que, nas últimas décadas, as indústrias chegaram a implantar sistemas complexos com: neutralização do afluente, aeração mecânica, lagoas anaeróbias, facultativas e de polimento final. Porém, os altos custos e baixa eficiência levaram a uma simplificação do processo, que hoje é composto por lagoa de sedimentação, lagoa(s) anaeróbia(s), lagoas facultativas e, opcionalmente, lagoas de polimento final. Este sistema descrito por Parizotto (1999) é, de certa forma, uma variante do chamado Sistema Australiano que, segundo Silva (1977) e Von Sperling (1996b), é composto por lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa. O que diferencia os dois sistemas é a presença da lagoa de sedimentação na fase inicial, onde esta lagoa funciona como uma lagoa anaeróbia, estando constantemente em estado de anaerobiose. Isto ocorre devido à elevada carga orgânica recebida, à presença de uma espessa camada flutuante de espuma, cascas e argilas, que isola a massa líquida e diminui a oxigenação. Segundo Silva (1977), as lagoas anaeróbias têm como desvantagem a possibilidade de emanação de maus odores, causados pelo gás sulfídrico, além da própria emissão do gás carbônico e do metano para a atmosfera.

Outra opção é o uso de reatores anaeróbios, que têm como vantagem principal, além da remoção da carga orgânica, a captação do metano na forma do biogás. Esta opção tem sido alvo de diversos estudos, tanto em laboratório quanto em unidades piloto. Anrain (1983) utilizou um reator tipo UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente com leito de lodo), de fase única, em escala piloto, com 6,5 m³ de volume útil. Este reator, instalado junto a uma indústria de fécula, em Santa Catarina, operou com

controle de temperatura e correção de pH do afluente. O autor obteve como resultado a remoção de carga orgânica de 87%, no primeiro ano de operação, e de 92% nos dois anos seguintes. A conversão de DQO em biogás foi de 0,44 m³ de gás por Kg de DQO introduzida, e uma produção por tonelada de mandioca processada de 16,24 m³ de biogás.

A partir de 1985 iniciou-se, em Botucatu-SP, uma linha de pesquisa visando otimizar a digestão anaeróbia de resíduos de processamento de mandioca. Com os resultados desta linha foram publicados uma série de trabalhos. Motta (1985), estudou a fermentação da manipueira, com a adição de cascas de mandioca, em diferentes proporções. Takahashi et al. (1985), estudaram a cinética do processo de tratamento anaeróbio, com o uso de modelos matemáticos. Fernandes Jr. (1989), estudou as causas da instabilidade em reatores de mistura completa e indicou a utilização de sistemas com separação de fases, como alternativa para a biodigestão de resíduos da indústria de mandioca. Lacerda (1991), estudou a cinética da fase metanogênica da digestão anaeróbia de manipueira, com estabilização do pH, obtendo um TRH (tempo de residência hidráulica) de três dias como o mais eficiente para esta fase. Fernandes Jr. (1995), estudou a cinética da fase acidogênica da digestão anaeróbia da manipueira, com estabilização do pH, encontrando um TRH de um dia como o mais eficiente para esta fase. Barana (1996), estudou a carga orgânica na fase metanogênica em biodigestor com separação de fases e com estabilização do pH, obtendo a maior taxa de redução de DQO de 88,75%, com uma carga de 2,25 g de DQO por litro de reator por dia, e como carga orgânica máxima o limite de 8,48 g de DQO por litro de reator por dia. Barana (2000), estudou o processo de biodigestão com separação de fases de forma conjunta, com controle de temperatura. Testou o uso de afluente sem e com correção de pH, obtendo melhores resultados quando manteve a correção do pH do afluente. A maior taxa de redução de DQO foi de 75,24%, com uma carga orgânica de 9,45 g DQO por litro de reator dia. A melhor produção de biogás obtida foi de 2,76 L g⁻¹ de DQO removida, com 52,77% de metano. Estes trabalhos

foram realizados em laboratório ou em bancada, definindo os principais coeficientes técnicos necessários para a implantação do sistema em escala piloto.

Cabe relatar a pesquisa de Sampaio (1996) que, em trabalho independente, estudou a decomposição anaeróbia da manipueira em um reator de bancada, com separação de fases, com TRH de um dia para a fase acidogênica e quatro dias para a metanogênica, em temperatura ambiente. Trabalhou com cargas de entrada, em DQO, de 3 a 6 g L⁻¹, no reator acidogênico. Obteve para o processo todo uma redução da DQO de 90%, redução da acidez volátil de 87% e redução do cianeto livre de 96,7%. Mais recente é o trabalho de Hien et al. (1999) que realizou estudos no Vietnam, utilizando um sistema de tratamento de águas residuárias de feculárias. O sistema era composto de decantador, reator UASB em fase única, seguido de um sistema de pós-tratamento de lodos ativados e, por último, lagoa de estabilização. O autor atingiu cargas orgânicas de 40 Kg DQO por m³ de reator por dia, com eficiências de remoção superiores a 94%. O tempo de retenção hidráulico foi de 12 horas, tendo sido atingido uma produção de 5,5 a 6,5 m³ de biogás por m³ de substrato.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização da pesquisa

A pesquisa foi conduzida junto a empresa M.C.R. Alimentos Ltda, localizada no município de Mercedes, na região Oeste do Estado do Paraná. O local está situado no paralelo 24°09'18" de Latitude Sul e meridiano 54°09'26" de Longitude Oeste de Grv, pertencente ao chamado 3° planalto Paranaense, também conhecido como planalto de Guarapuava. A área em questão caracteriza-se pela uniformidade geológica com a presença de grandes lençóis de lavas vulcânicas básicas. A altitude é de cerca de 210 metros, e o sistema hídrico da região é dominado pelo Rio Paraná, que na região encontra-se represado formando o reservatório da represa de Itaipu, um vasto lago artificial. De acordo com a classificação de Köppen, a região pertence ao tipo climático Cfa, pluvial temperado, com a temperatura do mês mais frio entre 18°C e -3°C e a do mês mais quente superior a 22°C, e a temperatura média entre 20°C e 21°C. A distribuição das chuvas é uniforme durante todos os meses do ano, com uma precipitação média anual de 1.300 a 2.000 mm (Maack, 1968).

3.2 O experimento

O experimento teve seu início em 22 de outubro de 2000 e foi avaliado até 7 de junho de 2001. Consistiu-se na implantação e operação de um sistema de tratamento de resíduos líquidos de fecularia, em escala piloto, composto por um sistema de captação, decantadores, caixa de filtragem e equalização, hidrômetro, reatores anaeróbio acidogênico, reator anaeróbio metanogênico, caixas de coleta de amostras e sistema de registro de produção de biogás, conforme detalhado nas figuras 3 e 4.

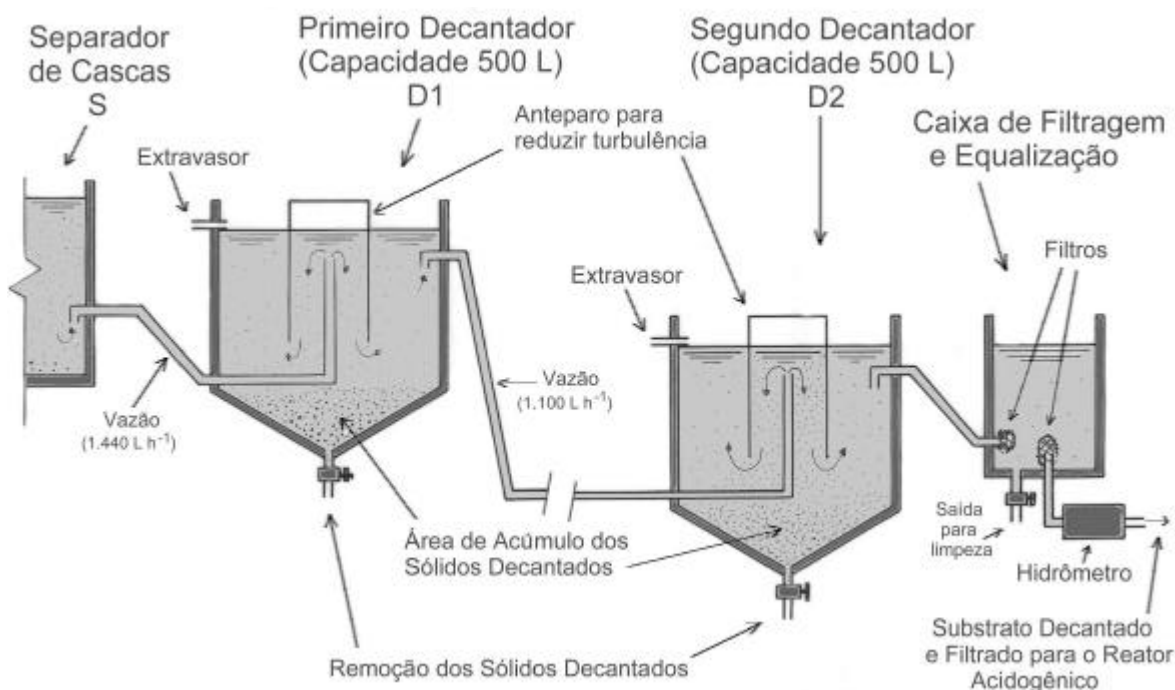


Figura 3: Sistema de captação, decantação e filtragem dos resíduos líquidos.

3.3 Captação e preparação do substrato

O substrato utilizado no experimento foi água residuária fresca, proveniente do separador de cascas S (Figura 3) da indústria, onde ocorreu a captação da mesma, drenada por gravidade, até o primeiro tanque decantador D1 (Figura 3), com capacidade de 500 L.

No tanque D1, o tempo médio de residência foi de 0,35 h. A partir deste decantador, a água resíduária seguia, por gravidade, num fluxo contínuo, até o segundo tanque decantador D2, de 500 L, onde uma parte adicional de sólidos era removida. Ambos os decantadores eram providos de canos de saída para drenar o excesso de substrato para a lagoa, mantendo constante o volume de alimentação. O nível era constante nos decantadores, uniformizando as condições de decantação. No decantador D2, o tempo médio de residência foi de 0,45 h. A vazão foi calculada para ser superior à necessidade de abastecimento do sistema; o excesso era drenado para fora do sistema pelos extravasores. A vazão média, mantida na entrada do decantador D1, foi de cerca de 1.440 L h⁻¹. Deste total, um fluxo médio de 1.100 L h⁻¹ era encaminhado ao decantador D2 e um fluxo médio de 340 L h⁻¹ era drenado pelo extravasor. No decantador D2, apenas a carga prevista de alimentação era encaminhada ao hidrômetro, sendo o restante drenado pelo extravasor.

A partir do decantador D2, o substrato sobrenadante, já decantado, era filtrado através de uma tela plástica com malha de 2 mm e, em seguida, medido em um hidrômetro, modelo MJ 9B1, fabricado pela empresa LAO Indústria. Este hidrômetro tinha uma capacidade nominal de 1.500 L h⁻¹, registrando variação de até 1 mililitro.

Do hidrômetro, o substrato filtrado fluía para a caixa C1 (Figura 4), entrada do reator acidogênico, onde eram realizadas as coletas do afluente. Após a passagem por este reator, o substrato acidificado emergia na caixa C2 (Figura 4), onde era efetuada a coleta de amostras do reator acidogênico. Esta caixa C2, era também a entrada do reator metanogênico. Após passar pelo reator metanogênico, o efluente tratado emergia na caixa C3 (Figura 4), onde eram coletadas as amostras referentes a este último reator. Desta última caixa, o efluente era encaminhado para a lagoa de estabilização, fora do sistema. Durante o percurso, a movimentação da massa líquida foi realizada por gravidade e por diferença de carga hidráulica, sem envolver nenhum bombeamento ou uso de energia

de fonte externa, para simplificar a operação e tornar o processo menos oneroso.

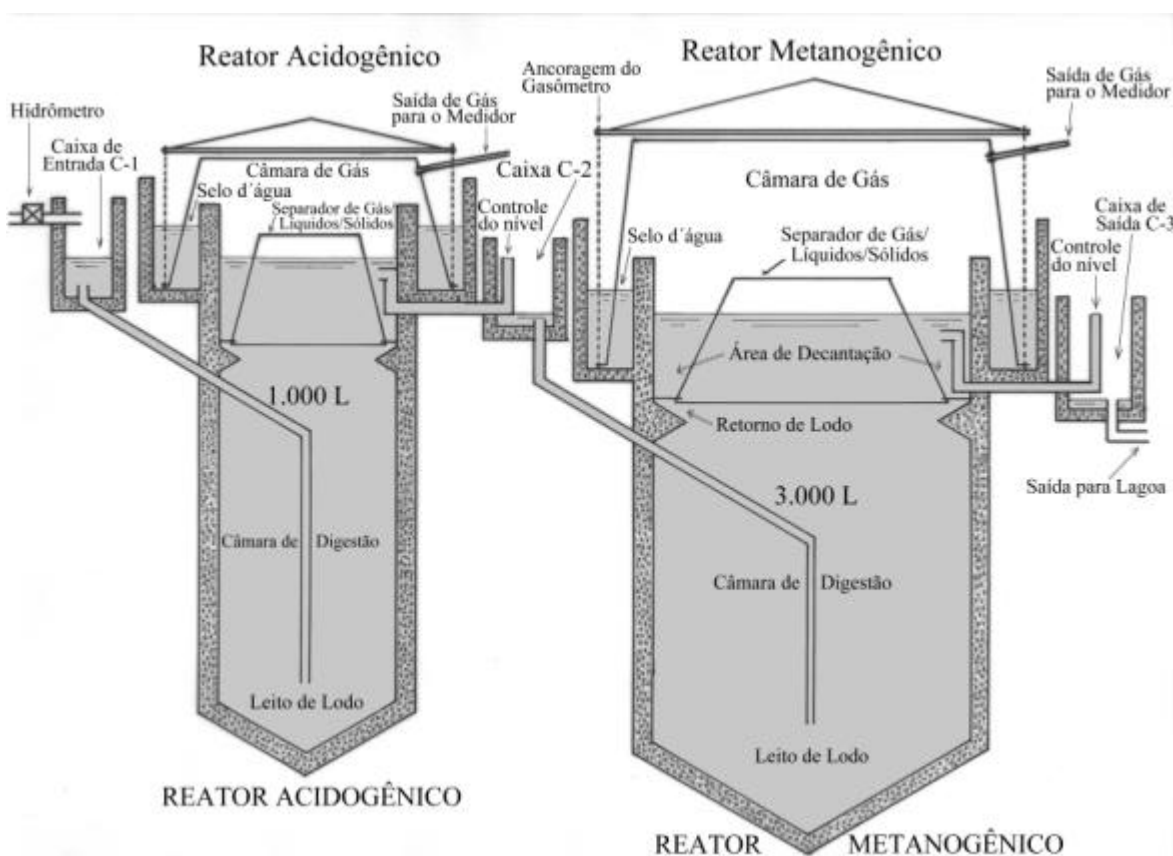


Figura 4: Sistema de digestão anaeróbia com separação de fases.

O substrato utilizado não sofreu correção de neutralizantes ou nutrientes e foi empregado na temperatura ambiente, como produzido na indústria. Os únicos tratamentos utilizados foram físicos, a saber: peneiramento no separador de cascas; decantação em dois decantadores em série e filtragem antes da medição no hidrômetro.

3.4 Reator acidogênico

O reator acidogênico tinha capacidade útil de 1.000 L de massa líquida, com formato cilíndrico, diâmetro interno de 0,80 m e uma profundidade de 2,2 m. Foi confeccionado em alvenaria de tijolos, sendo o seu fundo afunilado, conforme mostra a

Figura 4. Seu projeto seguiu o modelo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanquet, ou Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Leito de Lodo), que se caracteriza pela entrada do substrato pela parte inferior do reator; isso permite com o tempo a formação de um leito de lodo ativo, granulado e de fácil sedimentação, através do qual o substrato passa e onde ocorre a degradação do mesmo. Na zona de reação ativa ocorre a formação de gases, que tendem a se deslocar para a superfície, arrastando junto as partículas com os microorganismos ativos, causando turbulência e movimentação interna da massa líquida. Para separar o lodo ativo da massa líquida, o reator possuía na parte superior um decantador que servia como separador de sólidos, líquidos e gases. Este decantador cria uma zona separada, longe da área central turbulenta, onde as partículas sólidas podem decantar e retornar por gravidade à zona ativa do reator. A parte líquida decantada, livre da maior parte dos sólidos, era encaminhada, então, à saída do reator. Os gases emergiam para a superfície e se acumulavam no gasômetro, de onde seguiam para a tubulação de saída (Figura 4).

O volume interno do reator foi aferido através da adição de água em volume conhecido até atingir 1.000 L. Para tanto, foi aferido um tambor de 200 L, com auxílio de um balde graduado de 20 L. Após a adição de 10 baldes com exatamente 20 L, estando o tambor em superfície nivelada, foi marcado no mesmo o nível correspondente aos 200 L adicionados. A seguir, foram acrescentados ao reator 5 tambores com água, totalizando 1.000 L. Quando este volume foi atingido, o nível atingido foi fixado através do corte do cano de controle de nível, na caixa de saída C2 (Figura 4). Desta forma, qualquer adição de líquido além do volume limite de 1.000 L, provocava a ultrapassagem do nível do cano regulador e era drenado para a entrada do reator metanogênico. Após o aferimento com volume conhecido, a água foi drenada, totalmente, através de bombeamento. Em seguida, empregando-se outro método, realizou-se uma nova aferição: utilizando o sistema de alimentação, adicionou-se água através do hidrômetro, até atingir o

nível determinado anteriormente. Procedeu-se então a leitura no hidrômetro, que registrou a passagem de 1.008 L, ou seja, uma diferença de 0,8%. Esta diferença, menor que 1%, foi considerada aceitável, tendo em vista as diversas variáveis que podem interferir no método de aferição utilizado, como a possível absorção de água pelas próprias paredes de alvenaria do reator. Esta segunda medição serviu, também, para aferir o próprio hidrômetro, já que para o reator metanogênico foi aplicado o mesmo método, com resultados semelhantes.

O processo de partida foi realizado seguindo recomendações de Barford (1988), Lettinga et al. (1988) e Chernicharo (1997). A partida do reator foi realizada no início do mês de setembro de 2000. Como inóculo, foram adicionados cerca de 200 L de lodo proveniente da lagoa de sedimentação da fecularia da M.C.R. Alimentos. Na época, esta lagoa se apresentava ácida, com um pH em torno de 4,8, em função da alta carga diária recebida da fecularia. Apesar de ácida, a lagoa mostrava sinais de atividade, com turbulência e produção de gás, indicando a presença de organismos adaptados a esta condição.

Na fase inicial o reator foi sendo adaptado lentamente, através da alimentação diária com 190 L de água e 10 L de substrato, num sistema de batelada alimentada, até completar o volume de 1.000 L, o que ocorreu após 4 dias. A partir de então, continuou-se a alimentação diária de 90 L de água misturados com 10 L de substrato puro. Com o início da produção de gás, a alimentação foi aumentada gradualmente, sempre diluída a 10%, com o acompanhamento periódico através do pH, da alcalinidade e acidez volátil, evitando-se ultrapassar o limite de 0,5 para a relação acidez volátil/alcalinidade total, conforme recomendação de Silva (1977). Ocorreu um acidente operacional, durante a noite, o rompimento do cano de água utilizado para diluir o substrato, fez com que o sistema fosse lavado por mais de 4.500 L de água. Apesar da recuperação, relativamente rápida do reator, a diluição do substrato foi abandonada, passando-se a alimentar o reator com substrato puro, retirando-se a água adicional que era acrescentada. Em início de

outubro, a produção de gás, apesar de pequena, era constante e crescente, mostrando que a fase de aclimação e adaptação da população microbiana ao novo reator estava completa, necessitando-se somente permitir o crescimento da população de forma a suportar a carga inicial programada. No dia 12 de outubro, foi atingida a carga orgânica programada para a primeira etapa do experimento; permaneceu-se mais 10 dias com esta carga, para atingir estado estacionário e se iniciou a coleta de dados da primeira fase no dia 22 do mesmo mês.

3.5 Reator metanogênico

O reator metanogênico tinha uma capacidade útil de 3.000 L de massa líquida, com formato cilíndrico, diâmetro interno de 1,4 m e profundidade de 2,3 metros. Foi confeccionado em alvenaria de tijolos, sendo o seu fundo afunilado, conforme mostra a Figura 4. Seu projeto também seguiu o modelo UASB, e seu desenho e funcionamento foram semelhantes ao descrito no reator acidogênico (item 3.4), diferenciando apenas em relação ao volume, que era 3 vezes maior. Isto mantinha, no reator metanogênico, um tempo de retenção hidráulica 3 vezes maior que o do reator acidogênico, conforme determinado pelos estudos cinéticos de Lacerda (1991) e de Fernandes Jr. (1995).

A partida do reator metanogênico ocorreu no mesmo período da partida do reator acidogênico. Como inóculo foram adicionados 600 L de lodo da lagoa anaeróbia da fecularia da M.C.R. Alimentos LTDA. Na época, esta lagoa estava em plena atividade, com intensa fermentação e produção de gases e com pH de 6,7.

Na fase inicial o reator foi sendo adaptado lentamente, através da alimentação diária com 570 L de água e 30 L de substrato, num sistema de batelada alimentada, até completar o volume de 3.000 L, no 4º dia. A partir daí paralizou-se, totalmente, a alimentação independente e o reator passou a receber somente o efluente do

reator acidogênico, para que o sistema pudesse entrar em equilíbrio de forma conjunta. Realizou-se o acompanhamento do reator através de análises do pH, da alcalinidade e da acidez volátil, evitando-se valores acima do limite de 0,5 para a relação acidez volátil/alcalinidade total, conforme recomendação de Silva (1977). Como as cargas que o reator metanogênico recebia, através do efluente do reator acidogênico, eram relativamente baixas, houve uma resposta também lenta na fase inicial de alimentação. Mas a medida que as cargas no reator acidogênico aumentavam, o reator metanogênico, também, passou a receber cargas mais elevadas e sua evolução, também, foi crescente.

3.6 Desenvolvimento do experimento

O experimento consistiu na variação de carga, baseando-se nos dados obtidos por Sampaio (1996) e Barana (1996), sendo a duração de cada tratamento de 15 dias, em estado estacionário. Durante cada tratamento, as coletas de amostras foram efetuadas a cada 3 dias, feitas no 3º, 6º, 9º, 12º e 15º dia, com um total de 5 amostras, por ponto de coleta, por tratamento. Os tratamentos realizados constam do Quadro 1.

É necessário observar que as cargas citadas no Quadro 1 foram aplicadas ao sistema como um todo, isto é, foram adicionadas ao primeiro reator e, por diferença de carga hidráulica, o efluente deste alimentava o segundo reator, tendo o mesmo uma carga relativamente menor, visto que no primeiro já ocorria uma remoção de matéria orgânica.

Quadro 1: Tratamentos aplicados com seus respectivos períodos, temperaturas, vazões e cargas orgânicas.

Tratamento	Período	Temperatura Média (°C)	Vazão	Carbono Orgânico Total (COT)	Demanda Química de Oxigênio (DQO)
1°	22/10 a 06/11/2001	25,44	222 L d ⁻¹	0,51 g L ⁻¹ d ⁻¹	2,25 g L ⁻¹ d ⁻¹
2°	18/11 a 03/12/2000	27,70	412 L d ⁻¹	1,28 g L ⁻¹ d ⁻¹	5,65 g L ⁻¹ d ⁻¹
3°	27/02 a 13/03/2001	26,88	583 L d ⁻¹	1,61 g L ⁻¹ d ⁻¹	7,08 g L ⁻¹ d ⁻¹
4°	21/04 a 06/05/2001	24,36	901 L d ⁻¹	2,26 g L ⁻¹ d ⁻¹	9,97 g L ⁻¹ d ⁻¹
5°	23/05 a 07/06/2001	25,20	1.081 L d ⁻¹	2,54 g L ⁻¹ d ⁻¹	11,18 g L ⁻¹ d ⁻¹

O pH, a alcalinidade, a acidez volátil, a relação acidez volátil/alcalinidade total e a produção de gás serviram de indicadores para acompanhar os aumentos de carga. Estes foram gradativos, de forma a não provocar choques de carga e, nem o colapso do reator. Quando a carga prevista era atingida, aguardava-se até que as variáveis indicassem que o estado estacionário fosse atingido, para só, então, se iniciar a coleta de dados.

Durante a fase de coletas de amostras, sempre que ocorria qualquer interrupção ou paralização devido a falta de efluente na indústria, ou outro problema qualquer, o processo era interrompido. As amostras já coletadas eram descartadas e aguardava-se a situação normalizar para reiniciar o processo de coleta, o que obrigava a novo período de adaptação até atingir novamente o estado estacionário. Se por um lado isso aumentou o tempo necessário para a obtenção dos dados, por outro permitiu uma maior confiança nos resultados, em relação à realidade da empresa. Tendo em vista que o processo foi conduzido nas condições reais de uma agroindústria, com inúmeras variáveis de difícil controle; o rigor no estabelecimento do período de coleta, na amostragem e na preservação das amostras foi importante para reduzir os erros experimentais. Também a

cuidadosa aferição dos aparelhos e instrumentos de coleta de dados, bem como a coleta redundante de amostras permitiu reduzir as perdas de dados.

3.7 Variáveis monitoradas

As variáveis monitoradas foram: pH, alcalinidade total, acidez volátil, relação acidez volátil/alcalinidade total, carbono orgânico total, sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos, sólidos sedimentáveis, cianeto total, cianeto livre, temperatura, volume de biogás e teor de CO₂.

Procedeu-se uma análise detalhada de algumas amostras em relação aos elementos nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre. Estas análises tiveram como objetivo caracterizar o substrato e efluentes quanto ao teor de nutrientes e não finalidades operacionais ou de avaliação de capacidade de remoção nos reatores.

Foram realizadas análises de DQO, em amostras de afluente, idênticas às coletadas para o carbono orgânico total (COT), para estabelecer um índice de comparação entre as duas variáveis. Isto foi necessário porque a variável selecionada para medir a carga orgânica carbonácea no experimento foi o carbono orgânico total, por sua maior precisão e acuracidade; enquanto que a medida mais utilizada nas indústria e na literatura é a DQO. Assim, com um índice próprio, obtido nas próprias condições do experimento, foi possível relacionar as duas variáveis para que a comparação com outros dados fosse possível, embora com restrições.

3.7.1 pH

O pH foi medido segundo metodologia descrita em APHA (1992). Foi utilizado um potenciômetro de campo modelo PH-Master, fabricado pela empresa Gulton do Brasil Ltda, e um eletrodo modelo V-620 para medição de pH, fabricado pela empresa ANALION Aparelhos e Sensores Indústria e Comércio Ltda.

3.7.2 Alcalinidade total, acidez volátil e relação acidez volátil/alcalinidade total

A alcalinidade total e a acidez volátil foram determinados segundo metodologia descrita por Silva (1977), que expressa alcalinidade em $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e acidez em $\text{mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$.

3.7.3 Carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) foi determinado em aparelho TOC - Shimadzu, onde as amostras foram incineradas em um forno a 680°C e o CO_2 resultante foi medido instrumentalmente. Através da medição separada do carbono total e do carbono inorgânico, foi possível determinar o COT por diferença.

3.7.4 Demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada segundo o método clássico de refluxo, conforme descrito por Silva (1977). Este método foi selecionado por ser bastante difundido para análises da DQO nas lagoas das feculárias, portanto, um método conhecido pelos laboratoristas. Por ser empregado por um período relativamente longo, as indústrias, em geral, possuem dados históricos do comportamento de seus efluentes, medidos em DQO por este método.

3.7.5 Sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos e sólidos sedimentáveis

Os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e sólidos fixos (SF) foram determinados segundo APHA (1992). Sólidos totais refere-se ao material residual remanescente no recipiente, após a evaporação e secagem da amostra. Sólidos voláteis é o termo utilizado para designar a porção volatilizada, após incineração da amostra a 600°C por duas horas. Sólidos fixos refere-se ao resíduo restante após a incineração da amostra, é designado em geral como cinzas. Os sólidos sedimentáveis (SS) também foram realizados segundo APHA (1992). O teste empregado foi volumétrico, usando o Cone Imhoff. Seguindo esta metodologia, um litro da amostra foi colocado, após agitação, em um cone Imhoff. Após 45 minutos de sedimentação, foi realizada uma leve agitação para desprender os sólidos aderidos a parede, e a seguir a amostra foi deixada sedimentar por mais 15 minutos. Procedeu-se então a leitura dos sólidos sedimentáveis, diretamente no cone, expressos em mililitro por litro por hora.

3.7.6 Cianeto total e cianeto livre

A determinação do cianeto total e do cianeto livre foi realizada segundo o método enzimático/colorimétrico proposto por Essers et al (1993). Para determinação do cianeto total utilizou-se, inicialmente, a enzima linamarase para hidrolizar a linamarina presente na amostra, liberando o cianeto. Para reagir com o cianeto utilizou-se cloramina-T, ácido isonicotínico e ácido 1,3 dimetil barbitúrico, provocando mudança de cor no meio, medido em espectrofotômetro a 605 nm. Através de uma curva padrão, estabelecida com diferentes concentrações de KCN, e pelo valor da absorbância medido na amostra, foi possível obter-se a concentração de cianeto da amostra. Para o cianeto livre (CN⁻), foram seguidos todos os passos acima, com excessão da utilização da enzima linamarase.

3.7.7 Temperatura

A temperatura foi medida com a utilização de um termômetro de mercúrio, de precisão, com escala de 0°C a 80°C. As medidas foram efetuadas no fluxo de entrada do afluente e nas caixas de saída de cada reator, durante o período de alimentação no qual o material entrava e saía continuamente dos reatores.

3.7.8 Produção de biogás e teor de CO₂

A produção de biogás foi medida através de um medidor de gás modelo G1, fabricado pela LAO Indústria. O volume de gás medido foi registrado diariamente, bem como a temperatura. O volume de gás foi corrigido, em relação a umidade, pressão e temperatura, utilizando-se a fórmula: $((P_0 \times V_0)/T_0) = ((P_1 \times V_1)/T_1) \times F$, onde: P_0 = pressão na CNTP (760 mmHg); V_0 = volume nas CNTP; T_0 = temperatura nas CNTP (293°K); P_1 = pressão local (698,50 mmHg); V_1 = volume medido (L); T_1 = temperatura medida (°K); F = fator de correção de umidade a temperatura de medição do gás, segundo a equação: $Y=1,0568-0,0034 \times X$ $r=-0,9979$, onde X = temperatura °C (segundo IPT/USP citado por Fernandes Jr. (1995)). Obteve-se assim o volume do gás nas CNTP (Condições normais de temperatura e pressão), já corrigido. O teor de CO₂ foi determinado conforme APHA (1992), utilizando-se o método volumétrico, através de lavagem com solução alcalina de NaOH a 5%, até atingir volume constante.

3.7.9 Nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre

As análises de nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre foram realizados segundo metodologia descrita em APHA (1992):

- para o nitrogênio foi utilizado o método da digestão ácida, destilação e titulação (método Kjeldahl);

- para o fósforo o método colorimétrico do ácido vanadomolibdofosfórico;
- para o potássio o método da fotometria de chama;
- para o enxofre o método iodométrico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na forma de quadros e figuras, referindo-se a um sistema piloto contínuo de tratamento de resíduos líquidos, implantado junto a uma indústria de fécula de mandioca. Buscou-se manter uma sequência, de forma a facilitar a discussão, na seguinte ordem: caracterização do substrato; acompanhamento e controle do sistema e dos reatores que o compõem; remoção da carga poluidora na forma de carbono orgânico total, sólidos totais e sólidos voláteis; remoção do cianeto total e cianeto livre; produção de biogás, teor de CO₂ e indicadores de rendimento e conversão; comparação do sistema proposto com o sistema de lagoas de estabilização atualmente utilizado na mesma indústria; potencial do sistema como gerador de energia; considerações finais e recomendações.

4.1 Caracterização do substrato.

O substrato, água residuária natural oriunda da indústria, apresentou a composição constante do Quadro 2.

Quadro 2: Composição do substrato oriundo da fecularia da empresa MCR Alimentos Ltda, município de Mercedes, Pr, em coleta realizada no dia 25/04/2001.

Variável	Valor
pH	6,18
Demanda química de oxigênio (DQO)	11.484 mg L ⁻¹
Carbono orgânico total (COT)	2.604 mg L ⁻¹
Nitrogênio total (N)	420 mg L ⁻¹
Relação carbono:nitrogênio (C:N)	6,2:1
Fósforo total (P)	74 mg L ⁻¹
Relação carbono:fósforo (C:P)	35,2:1
Potássio total (K)	1.215 mg L ⁻¹
Enxofre total (S)	9 mg L ⁻¹
Cianeto total	19 mg L ⁻¹
Cianeto livre	10 mg L ⁻¹
Sólidos sedimentáveis (SS)	61 mg L ⁻¹
Sólidos totais (ST)	9,2 mg L ⁻¹
Sólidos voláteis (SV)	6,4 mg L ⁻¹
Sólidos fixos (SF)	2,8 mg L ⁻¹
Temperatura amostra	26,51°C
Temperatura ambiente	28,5°C

No Quadro 3, apresenta-se esta composição comparada com dados obtidos na literatura. Conforme estes dados, observa-se de forma clara que a composição da água residuária de fecularia e de farinha difere substancialmente, sendo que a última é de 6 a 10 vezes mais concentrada. Considerando-se a água residuária de fecularia, observa-se que os dados obtidos por Anrain (1983), mostram valores inferiores aos demais. Isto pode ser explicado por mudança no processo industrial. Conforme relata Parizotto (1999), a reciclagem da água vegetal na lavagem da mandioca tem diminuído o volume total de resíduo líquido por tonelada de mandioca que, em 1997, nas 10 maiores fecularias do Oeste do Paraná, situou-se entre 4 e 5 m³ t⁻¹ de mandioca processada. Os valores citados por Anrain (1983) referem-se a um volume de 6 m³ t⁻¹ de mandioca processada, indicando uma maior diluição, que pode explicar a diferença citada.

Quadro 3: Comparação da composição do substrato com dados da literatura.

Autor	Água Residuária de Fecularia			Água Residuária de Farinheira					
	Presente trabalho	Parizotto (1999)	Anrain (1983)	Barana (2000)	Barana (1996)	Sampaio (1996)	Fernandes (1995)	Cereda (1994)	Fernandes (1989)
Variáveis em mg L ⁻¹									
COT	2.604	-	-	-	-	-	-	-	-
DQO	11.484	11.363	6.153	62.355	20.930	92.000	69.300	63.065	84.000
Nitrogênio	420	-	123	1.243	672	17	200	4.900	30
P (Fósforo)	74	41	24	325	367	17	253	160	90
K (Potássio)	1.215	1.305	35	1.972	1.976	-	2.810	1.864	2.052
S (Enxofre)	9	-	1	68	72	22	78	195	195
Cianeto Total	19	-	-	112	34	-	207	444	284
Cianeto Livre	10	-	-	-	-	580	90	161	43
ST	9,20	14,80	49,51	55,40	27,20	58,10	60,00	62,80	78,00
SV	6,40	-	44,04	50,60	9,80	50,80	54,00	52,30	64,00
SF	2,80	-	5,47	4,80	17,40	7,30	6,00	10,60	14,00
Sólidos. Sedimen.	61,00	30,00	-	-	-	-	-	-	-
Outras Variáveis									
T °C	26,51	23,42	-	-	-	-	-	-	-
pH	6,18	7,06	4,90	-	6,92	4,01	6,30	4,10	4,00

COT = Carbono Orgânico Total; DQO = Demanda Química de Oxigênio; ST = Sólidos Totais; SV = Sólidos Voláteis e SF = Sólidos Fixos

Os resultados obtidos por Parizotto (1999) referem-se a mesma indústria onde foi efetuado o presente estudo, razão pela qual os dados são similares no que se refere à DQO, teor de K e temperatura. Os teores de P e de sólidos sedimentáveis obtidos no presente estudo foram maiores que os obtidos por Parizotto (1999); já os valores de pH, ST, SV foram menores. Considerando que a indústria recebe mandioca de áreas com solos e variedades diferentes, e em distintas épocas do ano, as variações observadas podem ser consideradas normais. A indústria onde o experimento foi efetuado é da região Oeste do Paraná, com uma capacidade de processamento de cerca de 250 toneladas de mandioca por dia, e os valores citados podem ser considerados uma boa amostragem da situação regional.

4.2 Acompanhamento e controle do sistema e dos reatores que o compõem.

Para o controle e acompanhamento dos reatores foram utilizadas as variáveis pH, temperatura, acidez volátil (AV), alcalinidade total (AT) e relação AV/AT. O resultado destas variáveis está relacionado no Quadro 4.

Pelo Quadro 4, pode-se verificar que o pH do afluente do reator acidogênico, composto de água residuária fresca, decantada e filtrada, manteve-se entre 6,03 e 6,28, em média, durante todo o tratamento. Já o efluente do mesmo e, conseqüentemente, o afluente do reator metanogênico, apresentou valor inicial de pH médio de 5,95, para o primeiro tratamento, com vazão de 222 L d⁻¹, e atingiu um valor de 4,54 para o último tratamento, com vazão de 1.081 L d⁻¹. Pela análise destes dados, verifica-se que o reator acidogênio operou, na sua fase inicial, com valores de pH acima do esperado, que deveria ser em torno de 4,5, como obtido por Barana (2.000), que operou um reator acidogênico obtendo variação de pH entre 4,69 e 4,24 durante todo o processo. Possivelmente isto ocorreu devido ao desenvolvimento de uma população metanogênica no reator, nas fases iniciais do processo, quando as cargas orgânicas eram baixas. Esta população manteve-se ativa durante as primeiras vazões, de 222 e 412 L d⁻¹, e começou a ser inibida com a acidificação durante a terceira vazão, de 583 L d⁻¹. Com o aumento da vazão para 901 L d⁻¹, o reator acidificou completamente, passando a cumprir sua função integralmente.

Quadro 4: Resultados do pH, temperatura, acidez volátil (AV), alcalinidade total (AT) e relação AV/AT, do afluente dos reatores acidogênico e metanogênico bem como do efluente do reator metanogênico.

Vazão L d ⁻¹	Carga COT g L ⁻¹ d ⁻¹	TRH dia	pH	Temp. °C	AV mg L ⁻¹	AT mg L ⁻¹	Relação AV/AT
Reator Acidogênico (Volume = 1.000L) – Valores referentes ao Afluente							
222	0,510	4,5	6,17	25,44	n.a.	n.a.	n.a.
412	1,283	2,4	6,15	27,70	n.a.	n.a.	n.a.
583	1,605	1,7	6,28	26,88	n.a.	n.a.	n.a.
901	2,262	1,1	6,26	24,36	n.a.	n.a.	n.a.
1081	2,535	0,9	6,03	25,20	n.a.	n.a.	n.a.
Reator Metanogênico (Volume = 3.000L) – Valores referentes ao Afluente							
(Obs.: efluente do reator acidogênico = afluente reator metanogênico)							
222	0,038	13,5	5,95	24,92	257	669	0,39
412	0,225	7,3	5,42	27,10	503	1.156	0,43
583	0,385	5,1	5,24	26,18	716	1.183	0,61
901	0,499	3,3	4,60	23,90	1.504	1.237	1,35
1081	0,760	2,8	5,54	24,62	1.369	671	2,09
Reator Metanogênico (Volume = 3.000L) – Valores referentes ao Efluente							
222	0,038	13,5	6,89	25,44	165	461	0,38
412	0,225	7,3	6,87	27,70	189	677	0,28
583	0,385	5,1	6,67	26,88	285	1.074	0,27
901	0,499	3,3	6,62	24,36	478	1.130	0,43
1081	0,760	2,8	5,58	25,20	1.147	656	1,84

COT = carbono orgânico total; TRH = tempo de retenção hidráulica; AV = ácidos voláteis; AT = alcalinidade total; AV/AT = relação acidez volátil/alcalinidade total; n.a. = não analisado

O efluente do reator metanogênico iniciou com um pH de 6,89 (para a vazão de 222 L d⁻¹), manteve-se estável durante os três próximos tratamentos, com pH de 6,87, 6,67 e 6,62 para as vazões de 412, 583 e 901 L d⁻¹, respectivamente, e caiu para um valor de 5,58 no último tratamento, com vazão de 1.081 L d⁻¹. Os quatro primeiros valores de pH mantiveram-se dentro da faixa ótima de crescimento para as bactérias metanogênicas, indicando equilíbrio nas condições do reator. Já para o último valor, observou-se um início de acidificação do reator, com possível inibição das bactérias metanogênicas. Estes valores foram menores que os obtidos por Lacerda (1991), que conseguiu, na fase metanogênica, valores de pH entre 7,49 e 7,73, trabalhando com TRH de 5 a 2 dias, com cargas de DQO de 3,2 a 4,2 g L⁻¹ d⁻¹. Porém, neste caso o efluente do reator acidogênico havia sido estabilizado com NaOH. Também Barana (2000) registrou

valores de pH entre 7,56 e 8,21, na fase metanogênica, quando trabalhou com correção do pH do afluente com NaOH, sob cargas orgânicas de DQO de 4,04 à 17,59 g L⁻¹ d⁻¹. Trabalhando sem correção do pH do afluente, Barana (2000) obteve variação do pH entre 7,36 e 8,01, com o reator estabilizado sob cargas de DQO de 6,56 a 16,42 g L⁻¹ d⁻¹, e quando aumentou a carga de DQO para 17,80 g L⁻¹ d⁻¹, obteve queda do pH para 4,21.

No presente estudo, a última carga estável, com vazão de 901 L d⁻¹, recebeu uma carga orgânica de COT de 0,50 g L⁻¹ d⁻¹, o que se aproxima de uma DQO de 2,20 g L d⁻¹. Isto representa uma carga 7,46 vezes menor que a utilizada por Barana (2000) na sua última carga estável. A carga de COT que provocou acidificação no reator foi de 0,76 g L⁻¹ d⁻¹, ou seja, uma DQO em torno de 3,35 g L d⁻¹. Isto representa uma carga 5,51 vezes menor que a carga de colapso obtida por Barana (2000). Uma possível explicação para esta diferença pode ser dada pela temperatura de operação do sistema. Enquanto Barana (2000) operou o reator numa temperatura fixa de 35°C, isto é, dentro da faixa ótima, o presente trabalho foi realizado em temperatura ambiente. Foram observadas variações de 27,1°C até 23,9°C, na temperatura do efluente do reator acidogênico, conforme pode ser observado no Quadro 4. Isto representa temperaturas sub-ótimas, segundo Chernicharo (1997), em que o crescimento e atividade bacteriana é sensivelmente reduzido. O referido autor alerta que a atividade bacteriana diminui 11% a cada 1°C, para digestores operados a temperaturas abaixo de 30°C. Este dado pode auxiliar a explicar o colapso obtido com taxa de carga relativamente baixa. Na temperatura de 23,90°C, isto é, 6,1°C abaixo da faixa ótima, pode-se esperar uma atividade pelo menos 67,10% menor que em condições ideais. Outro fator que pode ter influenciado foi o volume de lodo anaeróbico ativo desenvolvido no reator.

Cabe destacar que, no modelo de reator utilizado, UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente com leito de lodo), a eficiência depende do estabelecimento de um leito de lodo ativo e com boas condições de decantação no interior do reator (Chernicharo, 1997; Hien et al., 1999). Assim, é comum o aumento da eficiência do reator de um ano para outro, como foi o caso relatado por Anrain (1983), que obteve no segundo ano uma eficiência maior que no primeiro ano. Neste estudo, ao final do experimento, ao proceder-se abertura do reator metanogênico para inspeção, verificou-se que a quantidade de lodo obtido atingia um volume de cerca de 25% do volume útil do reator, isto é, apenas um pouco acima dos cerca de 20% de lodo adicionados como inóculo na fase de implantação. É evidente que ocorreu uma seleção e adaptação do lodo original, com perda das frações mais leves e daquelas sem as condições de decantação adequadas ao modelo do reator. Mas a multiplicação natural das bactérias metanogênicas é lenta, como relata Chernicharo (1997), mesmo nas condições ideais. Sob condições de temperatura sub-ótima este crescimento é ainda mais lento e, possivelmente, não houve tempo suficiente, desde o início do experimento, para permitir o desenvolvimento de lodo em quantidade suficiente para degradar cargas muito elevadas. Porém, a continuidade do experimento talvez possa mostrar que, com o tempo, maiores cargas possam ser absorvidas a medida que a quantidade de lodo aumente no interior do reator.

Outras variáveis importantes para acompanhamento de reatores anaeróbios são a acidez volátil, a alcalinidade total e a relação AV/AT. A acidez volátil mede a concentração de radicais ácidos que a amostra possui e, assim, a sua resistência em permitir a elevação do pH, quando uma base é adicionada; é utilizada como uma estimativa da quantidade de ácidos voláteis presentes no reator. Já a alcalinidade total é a capacidade de uma amostra em neutralizar ácidos, devido à concentração de radicais alcalinos presentes, sendo utilizada como uma estimativa da capacidade tampão do reator. A relação acidez volátil/alcalinidade total (AV/AT) é utilizada como uma estimativa do estado do

processo de digestão. Segundo Silva (1977) a relação AV/AT é a chave para o sucesso de uma boa digestão anaeróbia. As concentrações dos ácidos voláteis e a alcalinidade total do material em digestão são os principais valores mensuráveis do estado do processo de digestão. Enquanto essa relação variar entre 0,1 e 0,5, a digestão está ocorrendo sem problemas, mas, quando ultrapassar 0,5 mostra algum distúrbio ou sobrecarga do processo. Estes valores referem-se especificamente, ao reator metanogênico, que abriga as bactérias metanogênicas. Para este reator, estes índices são um importante meio de acompanhamento. Já para o reator acidogênico, estes valores são apenas um indicativo para acompanhamento da acidificação, que se espera que ocorra da forma mais eficiente possível.

Os resultados obtidos para acidez volátil, alcalinidade total e relação AV/AT estão relacionados no Quadro 4. Verifica-se que a acidez volátil variou de 257 até 1.504 mg L⁻¹, e a alcalinidade total variou de 461 até 1.130 mg L⁻¹. Já a relação AV/AT, na fase metanogênica, durante os quatro primeiros tratamentos, ficou abaixo de 0,5 e só no último elevou-se para 1,83. Isto confirma os resultados já evidentes com a análise do pH, de que o reator só entrou em instabilidade no último tratamento. Diversos autores trabalharam com valores superiores aos obtidos no presente trabalho. Sampaio (1996) obteve valores de acidez volátil entre 1.304 e 2.130 mg L⁻¹, e alcalinidade total entre 849 e 1.598 mg L⁻¹, com relações AV/AT variando de 1,33 a 1,42, mas com correção do pH afluente para evitar choques de pH. Lacerda (1991) trabalhou com valores de acidez volátil entre 541 e 933 mg L⁻¹, e valores de alcalinidade total entre 91 e 155 mg L⁻¹ sendo os valores da relação AV/AT de 6,00 a 5,81. Apesar de os dados obtidos por Lacerda (1991) indicarem uma sobrecarga no reator, o mesmo informa que só valores de acidez volátil acima de 2.000 mg L⁻¹ provocam colapso do reator. Anrain (1983), trabalhou com valores de acidez volátil entre 539 e 1.459 mg L⁻¹ e alcalinidade total entre 1.787 e 2.180 mg L⁻¹, obtendo relações AV/AT entre 0,25 e 0,82, fazendo correções de pH no

afluente do reator metanogênico. Barana (2.000), realizou estudos com e sem correção de pH no afluente. Sem correção, obteve valores de acidez volátil entre 7.440 e 11.230 mg L⁻¹ e alcalinidade total variando de 1.375 a 7.500 mg L⁻¹, com relações AV/AT de 0,35 a 8,17. Com correção, conseguiu valores de acidez volátil variando de 2.035 à 15.833, e valores de AV/AT variando de um mínimo de 0,72 a um máximo de 1,31. Como se verifica, ocorre uma grande variação nestes índices, mas de uma forma geral observa-se que o presente estudo, seguindo a recomendação de Silva (1977), obteve um eficiente estabelecimento do equilíbrio no sistema de duas fases. Também pode-se afirmar que, quando não se corrige o pH do afluente do reator metanogênico, é importante acompanhar os índices acima referidos, para evitar choques e sobrecargas.

4.3 Remoção de carbono orgânico total, sólidos totais, sólidos voláteis, cianeto total e cianeto livre

4.3.1 Remoção do carbono orgânico total

No presente trabalho, o carbono orgânico total (COT) foi escolhido como indicador primário da remoção da carga orgânica. Segundo Tchobanoglous & Schroeder (1985), o COT é um teste instrumental que tem se mostrado satisfatório em amostras com reduzidas quantidades de matéria orgânica, como é o caso dos esgotos e muitos resíduos industriais. A vantagem da determinação do COT é que, por ser um método direto, tem maior precisão e acuracidade, além de rapidez na determinação. Por este motivo, o COT foi escolhido para ser o método principal para medição da carga orgânica aplicada e removida nos reatores, ao invés da DQO (demanda química de oxigênio) ou DBO (demanda bioquímica de oxigênio), que são métodos indiretos. Porém,

a literatura possui grande quantidade de dados baseados em DQO e DBO, e é importante possuir condições de comparar estes dados com os resultados obtidos com o COT. O teste da DQO é uma medida do consumo de oxigênio durante a oxidação química da matéria orgânica, obtendo-se assim uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente na amostra. Por utilizar um oxidante forte, o dicromato de potássio, em meio ácido e a quente, por um período de duas horas, as condições de oxidação são extremamente severas, e são oxidadas tanto as frações biodegradáveis, quanto as inertes da matéria orgânica. Para obter um índice de correlação entre a DQO e o COT foram coletadas 15 amostras de afluente, para as quais foram realizados os dois testes em questão. Com os valores obtidos, obteve-se um índice de 4,41. Este índice foi obtido nas mesmas condições do experimento, utilizando para a DQO a metodologia descrita por Silva (1977), baseada no método clássico de refluxo e determinação por titulometria. Este método foi escolhido por ser o método mais difundido entre as indústrias da região, servindo para facilitar as comparações com os dados locais. Ressalta-se, novamente, que o uso de um índice de correlação deve ser feito com muito cuidado, empregando-o somente quando não há outra alternativa e sempre considerando suas limitações por ser derivado de duas metodologias bastante distintas.

A remoção da carga orgânica pode ser observada no Quadro 5. Através destes dados, observa-se que no 1º tratamento, com vazão de 222 L d⁻¹, a maior redução ocorreu no reator acidogênico, com remoção de 77,58% do COT. No 2º tratamento, com vazão de 412 L d⁻¹, esta remoção caiu para 47,30%, e no 3º, com vazão de 583 L d⁻¹, caiu para 28,04%. Como visto no item 4.2, na discussão do pH, no 1º e 2º tratamentos na realidade o reator acidogênico trabalhou provavelmente com uma população de bactérias metanogênicas, que entrou em colapso com o aumento da vazão para 583 L d⁻¹, na implantação do 3º tratamento. Já no 3º e 4º tratamentos, com vazões de 583 e 901 L d⁻¹, a remoção manteve-se em torno de 30%, indicando estabilidade do reator,

agora funcionando efetivamente como acidogênico. No 5º tratamento, com a vazão ampliada para 1.081 L d⁻¹, ocorreu uma queda drástica na taxa de remoção do COT, que atingiu apenas 10%, no reator acidogênico. Isto não representou propriamente um problema, pois a função deste reator não é a remoção de COT, mas sim a acidificação do substrato.

Quadro 5: Resultados da análise do carbono orgânico total (COT) e sua taxa de redução.

Vazão L d ⁻¹	TRH d	COT Afluente g L ⁻¹ d ⁻¹	COT Efluente g L ⁻¹ d ⁻¹	Taxa Redução %
Reator Acidogênico (Volume = 1.000L)				
222	4,5	0,510	0,114	77,58
412	2,4	1,283	0,676	47,30
583	1,7	1,605	1,155	28,04
901	1,1	2,262	1,497	33,82
1081	0,9	2,535	2,281	10,02
Reator Metanogênico (Volume = 3.000L)				
222	13,5	0,038	0,011	70,49
412	7,3	0,225	0,073	67,76
583	5,1	0,385	0,168	56,49
901	3,3	0,499	0,172	65,56
1081	2,8	0,760	0,587	22,84
Sistema de Tratamento - Acidogênico+Metanogênico (Volume = 4.000L)				
222	18,0	0,127	0,008	93,38
412	9,7	0,321	0,054	83,01
583	6,9	0,401	0,126	68,69
901	4,4	0,565	0,129	77,21
1081	3,7	0,634	0,440	30,58

COT = Carbono Orgânico Total e TRH = Tempo de Retenção Hidráulica

No reator metanogênico, a remoção da carga orgânica apresentou uma taxa de 70,49% no 1º tratamento, com vazão de 222 L d⁻¹. A seguir estabilizou-se em torno de 65% nos três tratamentos seguintes, com as vazões de 412, 583 e 901 L d⁻¹. Finalmente, no 4º tratamento, com vazão de 1081 L d⁻¹, a taxa de redução caiu para 22,84%, em função da acidificação do reator. No 3º tratamento, com a vazão de 583 L d⁻¹, ocorreu uma redução em relação às demais, o que pode ser explicado pela análise de COT

das amostras individuais coletadas no período, conforme o Quadro 6.

Quadro 6: Resultado da análise de carbono orgânico total (COT) das amostras do reator metanogênico, no 3º tratamento com vazão de 583 L d⁻¹.

	Substrato (afluente)	Acidogênico (efluente)	Metanogênico (efluente)
Amostra 1 (g COT L ⁻¹)	3,302	2,235	1,388
Amostra 2 (g COT L ⁻¹)	2,712	2,100	1,111
Amostra 3 (g COT L ⁻¹)	3,004	1,845	0,856
Amostra 4 (g COT L ⁻¹)	2,312	1,876	0,442
Amostra 5 (g COT L ⁻¹)	2,403	1,848	0,512
Média (g COT L ⁻¹)	2,753	1,981	0,862
Vazão (L d ⁻¹)	583	583	583
Carga COT (g L ⁻¹)	1,605	1,155	0,168
% Redução	-	28,03	56,49

No Quadro 6, observa-se que os valores da 1ª e 2ª amostras, em negrito, foram sensivelmente superiores aos demais, indicando que a coleta ocorreu quando os reatores ainda não estavam totalmente estabilizados. A coleta iniciou-se a partir do momento em que as variáveis indicativas de estabilidade, ou seja, a produção de gás, o pH e relação AV/AT, já indicavam estado estacionário. Neste caso, os teores de ácidos voláteis ainda estavam elevados, apesar do reator estar em plena recuperação, consumindo aceleradamente os ácidos acumulados durante o aumento de carga e produzindo biogás a uma taxa elevada. Nas amostras 3, 4 e 5 a estabilidade já é evidente. Caso se considere somente as 3 últimas amostras para o cálculo da média, o valor da redução do COT no reator metanogênico, no 3º tratamento, com vazão de 583 L d⁻¹, passa a ser de 67,59, como pode ser visto no Quadro 7. Neste caso, retirados os valores discrepantes, a média simulada ajusta-se melhor às médias dos demais tratamentos. Pelo gráfico da Figura 5 pode-se visualizar este ajuste de uma forma mais clara.

Quadro 7: Resultado da análise de carbono orgânico total (COT) das amostras do reator metanogênico, no 3º tratamento com vazão de 583 L d⁻¹, simulando a retirada dos dados discrepantes.

	Substrato (afluente)	Acidogênico (efluente)	Metanogênico (efluente)
Amostra 1 (g COT L ⁻¹)	-	-	-
Amostra 2 (g COT L ⁻¹)	-	-	-
Amostra 3 (g COT L ⁻¹)	3,004	1,845	0,856
Amostra 4 (g COT L ⁻¹)	2,312	1,876	0,442
Amostra 5 (g COT L ⁻¹)	2,430	1,848	0,512
Média (g COT L ⁻¹)	2,582	1,856	0,603
Vazão (L d ⁻¹)	583	583	583
Carga COT (g L ⁻¹)	1,605	1,082	0,117
% Redução	-	28,11	67,59

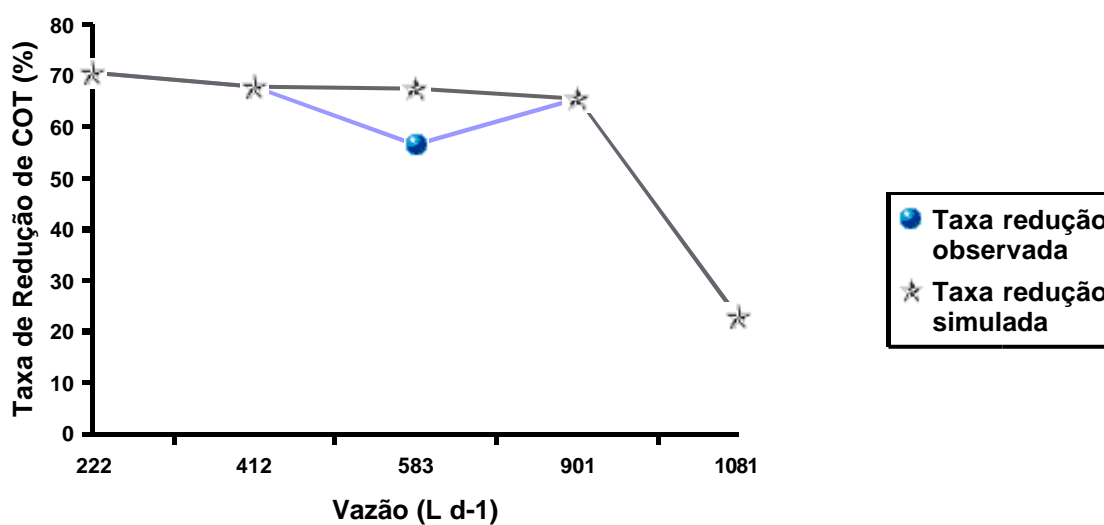


Figura 5: Gráfico da comparação das taxas de redução de carbono orgânico total (COT), observada e simulada, no reator metanogênico.

As taxas médias de redução, obtidas no presente estudo, de 65 a 70% no reator metanogênico, e de 68 a 80% no sistema como um todo, com cargas

orgânicas de COT de até $0,499 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (DQO em torno de $2,20 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), foram inferiores aos obtidos por Anrain (1983), que obteve remoção de 87% da DQO no primeiro ano e 92% no segundo ano. Também Lacerda (1991) obteve 85,20% de remoção de carga orgânica. Ambos os autores, porém, trabalharam em reatores com temperatura controlada, em torno de 32 a 35°C. Já Sampaio (1996), obteve redução de 89% da carga orgânica, sem controle de temperatura mas, com a chegada do período mais frio, o autor observou uma queda da remoção para valores próximos a 75%. Barana (1996) obteve reduções de carga orgânica de 85 a 88% na fase metanogênica, com cargas de DQO de $1,10$ a $5,24 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Quando aumentou a carga de DQO para $8,48 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, a taxa de remoção caiu para 54,96%. Barana (2000), obteve reduções de carga orgânica de DQO de 75,24%, com carga de entrada de $9,45 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, no reator metanogênico, sem correção de pH do afluente. Já com correção do pH, obteve redução de até 85,61% na DQO, com carga de $6,16 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. As reduções da carga orgânica obtidas no presente trabalho foram mais baixas que as encontradas na literatura. Porém, deve-se notar que estes resultados foram obtidos em condições de campo, com um sistema simplificado e robusto, sem correção de pH e sob condições de temperatura sub-ótimas. Nestas condições, a biodigestão se processa mais lentamente e com menor eficiência, mas a complexidade das instalações e da operação é menor, diminuindo o custo do processo.

4.3.2 Remoção dos sólidos totais e sólidos voláteis

O resultado da análise dos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) consta do Quadro 8. Conforme este quadro, observa-se que no reator acidogênico a taxa de remoção de ST foi acima de 60%, com excessão do tratamento com vazão de 412 L d^{-1} , quando a remoção se situou em 41,29%. Analisando o Quadro 8, verifica-se que a baixa taxa de redução de sólidos totais neste tratamento não foi devido a um aumento na

taxa de saída mas, sim, a uma brusca diminuição de ST na entrada. Apesar do fluxo de entrada ter quase duplicado, aumentando de 222 para 412, a concentração de ST na entrada caiu de 16,303 g L⁻¹ para 4,112 g L⁻¹, isto é, uma diminuição de 4 vezes. Conseqüentemente, na saída, a concentração baixou de 3,890 g L⁻¹ para 2,414 g L⁻¹, uma pequena diminuição em função de um grande aumento de vazão. Nos tratamentos seguintes, o valor dos sólidos totais, na entrada, estabilizou-se em torno de 8 g L⁻¹.

Quadro 8: Resultados dos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) e suas respectivas taxas de redução.

			Sólidos Totais			Sólidos Voláteis		
Vazão L d ⁻¹	Carga COT g L ⁻¹ d ⁻¹	TRH d	Afluente g L ⁻¹	Efluente g L ⁻¹	Redução %	Afluente g L ⁻¹	Efluente g L ⁻¹	Redução %
Reator Acidogênico (Volume = 1.000 L)								
222	0,510	4,5	16,303	3,890	76,14	9,083	2,318	74,48
412	1,283	2,4	4,112	2,414	41,29	3,089	1,572	50,91
583	1,605	1,7	8,107	2,880	64,47	6,743	1,714	74,59
901	2,262	1,1	8,731	3,247	62,80	6,421	2,395	62,70
1081	2,535	0,9	8,698	3,008	65,41	6,644	1,728	74,00
Reator Metanogênico (Volume = 3.000 L)								
222	0,038	13,5	3,890	3,724	4,26	2,316	1,633	29,55
412	0,225	7,3	2,414	1,211	49,85	1,517	0,665	56,14
583	0,385	5,1	2,880	2,229	22,62	1,714	1,296	24,40
901	0,499	3,3	3,247	2,968	8,59	2,395	1,434	40,13
1081	0,760	2,8	3,008	2,820	6,27	1,728	1,652	4,36
Sistema de Tratamento - Acidogênico+Metanogênico (Volume = 4.000L)								
222	0,127	18,0	16,303	3,724	77,16	9,083	1,633	82,02
412	0,321	9,7	4,112	1,211	70,56	3,089	0,665	78,47
583	0,401	6,9	8,107	2,229	72,51	6,743	1,296	80,79
901	0,565	4,4	8,731	2,968	66,00	6,421	1,434	77,67
1081	0,634	3,7	8,698	2,820	67,58	6,644	1,652	75,13

O período em que foi realizado o segundo tratamento, no final de novembro e início de dezembro, era final de safra, e a quantidade de sólidos presentes no próprio substrato foi, substancialmente, inferior ao obtido no tratamento anterior. Aparentemente diferenças de cultivares e de condições de solo podem ser responsáveis pelo baixo índice de ST no substrato. Durante a realização do estudo este fato já havia

chamado a atenção, pois, a velocidade de decantação era sensivelmente maior, o que na época foi atribuído a cultivares de mandioca oriundas de solos arenosos, com uma menor carga de argila impregnada na casca; e este pode ter sido o responsável pela diminuição do teor de ST neste período.

Para os SV, foi observado um comportamento semelhante, porém, neste caso a diminuição observada foi mais suave, de cerca de 50,90%, comparada a uma média de redução sempre superior a 60%. É importante notar que as reduções, tanto de ST quanto de SV, mostram-se independentes do valor de vazão ou de carga orgânica, ocorrendo tanto em baixas, quanto em altas vazões. Isto indica o efeito da capacidade interna de decantação do reator UASB, que foi desenhado para reter sólidos, particularmente, a biomassa bacteriana ativa do reator. Desta forma, os sólidos são retidos e acumulados no reator, até que ocorra sua hidrólise e solubilização, o que passa a acontecer em uma taxa mais lenta e independente da vazão diária.

Estes resultados são superiores aos obtidos por Barana (2000), que relatou reduções inferiores, tanto para ST quanto para SV, e com uma variação maior entre os diversos tratamentos utilizados, concluindo que a remoção não era proporcional a carga de entrada. Fernandes Jr. (1995), obteve reduções inferiores para SV no reator acidogênico, mas observou que os valores foram decrescentes em relação à diminuição da TRH. Tendo em vista que os dois autores utilizaram reatores acidogênicos, do tipo mistura completa, sem dispositivo de retenção de sólidos, enquanto que o presente trabalho utilizou um modelo UASB, com um sistema de retenção de sólidos; é provável que as diferenças observadas sejam devidas a este dispositivo. Em geral o reator em estudo foi eficiente na remoção de sólidos tanto totais, quanto voláteis. Porém, esta alta capacidade de retenção trouxe como consequência um acúmulo de sólidos no interior do digestor, reduzindo gradativamente sua capacidade útil. Ao final do experimento, o reator foi aberto e foram medidos os níveis do acúmulo de lodo. Verificou-se que cerca de 50% do reator estava

ocupado por um lodo espesso e impregnado de argila. Sobre esta camada, ainda havia uma camada de cerca de 20% de um lodo mais leve e de fácil decantação, compreendendo um total de mais ou menos 70% do reator. É evidente que este acúmulo é o resultado da eficiente atuação do sistema interno de decantação; mas, também, indica a necessidade de descargas periódicas de lodo deste reator, para evitar que o espaço útil do reator seja ocupado por sólidos decantados. Cabe aqui um destaque importante: durante a fase de estudos para a implantação do sistema, em fecularia, no Oeste do Paraná, uma das questões mais preocupantes era o alto índice de sólidos sedimentáveis presentes nos resíduos líquidos. Este alto índice é o resultado de dois fatores conjugados: (1) a reciclagem da água vegetal na lavagem das raízes, um recurso utilizado para diminuir o consumo total de água por tonelada de mandioca, segundo Parizotto (1999) esta técnica permitiu uma considerável economia de água nas indústrias; e, (2) a predominância de solos argilosos na região, que impregnam as raízes de uma forma intensa e são removidos por abrasão e por arraste pela água durante o processo de lavagem. A remoção destes sólidos sedimentáveis, através de decantadores, foi uma das medidas para reduzir a carga de sedimentos. Partindo-se do resíduo bruto, com uma carga média de sólidos sedimentáveis de 61 mg L^{-1} , após a passagem por dois decantadores em série, foi atingida uma média de 13 mg L^{-1} após a decantação, ou seja, 78,69% de remoção. Os sólidos sedimentáveis remanescentes são, predominantemente, argilas muito finas e colóides, de decantação muito lenta, que acabam entrando no sistema. A remoção poderia ser aumentada, com o aumento do tamanho dos decantadores e, conseqüentemente, seu tempo de residência hidráulica. Porém, como o material componente do substrato é facilmente fermentável, conforme relatado por Leonel & Cereda (1996), em uma decantação muito prolongada a acidificação poderia ocorrer dentro dos próprios decantadores. No dimensionamento de uma unidade industrial, este fato deve ser levado em consideração, dotando o reator acidogênico de dispositivos

adequados para a remoção do excesso de sólidos retidos. É importante salientar que a presença de grandes quantidades de lodo provocou a diminuição do TRH no reator acidogênico. Isto, porém, não comprometeu seu funcionamento, pois o mesmo cumpriu sua função, que é de acidificar o substrato, até o último tratamento, apesar da diminuição do seu volume útil.

No reator metanogênico, as reduções, tanto de ST quanto de SV, foram menores. No caso dos ST, apenas em dois dos tratamentos estas reduções foram superiores a 10% sendo, respectivamente 49,85% e 22,62%. Estes resultados podem ser explicados em parte pela grande remoção ocorrida no reator acidogênico. No caso dos SV, a remoção foi inferior à da fase acidogênica e ocorreu com uma elevada variabilidade, não tendo nenhuma relação aparente com as vazões de entrada. Barana (2000), também obteve resultados variáveis no reator metanogênico, chegando a conclusão que as diferenças entre os teores de redução de sólidos totais e voláteis, tanto no reator acidogênico quanto no reator metanogênico, podem ser explicados pela retenção de sólidos particulados, presente no afluente, pelo reator, e pela presença de células nos efluentes dos mesmos.

Desta forma, tendo em vista que ambos os reatores empregados possuem dispositivos para reter sólidos, verifica-se que nem ST nem SV são indicadores eficazes da capacidade de remoção de carga orgânica pelos reatores. No sistema como um todo, independente da vazão de entrada, as remoções sempre foram acima de 75%.

4.3.3 Remoção de cianeto total e cianeto livre

Os resultados da remoção de cianeto total e cianeto livre estão contidos no Quadro 9. Como pode se observar no quadro citado, as análises de cianeto só foram realizadas para os três últimos tratamentos. Porém, os tratamentos para os quais as análises foram realizados eram os de maior vazão e, conseqüentemente, maior carga orgânica. Na prática, foram os mais importantes do experimento.

Quadro 9: Resultados do cianeto total e cianeto livre e suas respectivas taxas de redução.

Vazão L d ⁻¹	Carga COT g L ⁻¹ d ⁻¹	TRH d	Cianeto Total			Cianeto Livre		
			Afluente mg L ⁻¹ d ⁻¹	Efluente mg L ⁻¹ d ⁻¹	Redução %	Afluente mg L ⁻¹ d ⁻¹	Efluente mg L ⁻¹ d ⁻¹	Redução %
Reator Acidogênico (Volume = 1.000 L)								
222	0,510	4,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
412	1,283	2,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
583	1,605	1,7	8,601	1,412	83,58	2,024	0,486	75,97
901	2,262	1,1	18,498	1,473	92,04	7,648	1,779	76,73
1081	2,535	0,9	19,230	0,575	97,01	10,396	1,966	81,09
Reator Metanogênico (Volume = 3.000 L)								
222	0,038	13,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
412	0,225	7,3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
583	0,385	5,1	0,471	0,072	84,81	0,162	0,042	74,34
901	0,499	3,3	0,491	0,144	70,58	0,593	0,164	72,35
1081	0,760	2,8	0,192	0,137	28,76	0,655	0,406	38,04
Sistema de Tratamento - Acidogênico+Metanogênico (Volume = 4.000L)								
222	0,127	18,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
412	0,321	9,7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
583	0,401	6,9	2,150	0,054	97,51	0,506	0,031	93,83
901	0,565	4,4	4,625	0,108	97,66	1,912	0,123	93,57
1081	0,634	3,7	4,807	0,102	97,87	2,599	0,305	88,28

COT = carbono orgânico total; TRH = tempo de residência hidráulica; n.a.=não analisado

Cianeto total = valores em miligramas por litro de reator por dia (mg L⁻¹ d⁻¹)

Cianeto livre = valores em miligramas por litro de reator por dia (mg L⁻¹ d⁻¹)

Para o processo de tratamento, o cianeto livre é o mais importante, pois é ele o componente tóxico, particularmente aos microrganismos aeróbios. Porém, para fins de adequação às exigências da legislação ambiental, é importante conhecer a taxa de remoção de ambos, uma vez que a legislação (Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, do Ministério do Desenvolvimento Urbano e do Meio Ambiente) exige um teor limite de cianeto de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ mas não define se é total ou livre (Barana, 2000). Portanto, neste experimento, foram analisados ambos.

Como pode ser observado no Quadro 9, a taxa de remoção do cianeto total no sistema como um todo foi elevado, acima de 97,5%, em todos os tratamentos analisados. A maior parte da remoção ocorreu no reator acidogênico, com remoções sempre superiores a 80%. Isto era esperado, pois a enzima linamarase existe em excesso nas águas residuárias do processamento de mandioca e, existindo condições apropriadas de pH e temperatura, a hidrólise da linamarina ocorre com rapidez. O pH ótimo para a cinética da linamarina ocorre na faixa de 5,5 a 6,0, ou seja, próximo ao pH de operação normal do reator acidogênico. No mesmo reator, as temperaturas variaram de 24 à 27°C , o que não se constitui um limitante para a liberação do cianeto. No reator metanogênico, apenas no tratamento de maior carga é que a remoção foi menor, mas, mesmo assim, o teor de cianeto total na saída foi de apenas $0,137 \text{ mg L}^{-1}$, ainda inferior ao limite máximo legal.

Quanto ao cianeto livre, efetivamente o cianeto tóxico, as taxas de remoção no sistema, como um todo, também foram elevadas: 93,83; 93,57 e 88,28%. Apenas esta última taxa foi um pouco menor, porém próxima a 90% de remoção do cianeto livre. Igualmente, neste caso, as maiores remoções ocorreram no reator acidogênico, onde as remoções sempre foram superiores a 75%. No reator metanogênico, as taxas de remoção caíram para cerca de 72%, com exceção para a última carga, no momento em que o reator apresentou instabilidade, e a remoção caiu para 38%. Estes valores foram semelhantes aos

obtidos por vários autores. Barana (2000), no processo como um todo, obteve reduções em geral acima de 80%. A diferença foi que o autor obteve a maior redução no reator metanogênico. Sampaio (1996), também, obteve reduções de cerca de 90% para o cianeto livre, trabalhando em um sistema com separação de fases à temperatura ambiente. Motta (1985), obteve taxas de redução de cianeto na ordem de 97%, trabalhando com um reator de fase única e mistura completa. Fernandes Jr. (1989), trabalhando com reatores sob instabilidade, observou redução nas taxas de remoção de cianeto, conferindo com o que ocorreu no último tratamento do experimento ora em discussão, no reator metanogênico.

4.4 Produção de biogás e indicadores de rendimento.

Os resultados da medição da produção de biogás, teor de CO₂ e principais indicadores de rendimento constam do Quadro 10. Neste trabalho só foi analisado o teor de CO₂ do biogás de acordo com metodologia descrita por APHA (1992). Uma vez que só foi determinado o conteúdo de CO₂, por esse método, não é possível fazer extrapolações sobre o conteúdo de outros gases, como o CH₄, H₂, N₂, H₂S e O₂. Para evitar erros, convencionou-se indicar sempre o volume do biogás, seguido do teor de CO₂. Infelizmente, as condições locais não permitiram uma análise completa do gás, através de cromatografia, em um prazo adequado após a coleta. Considerando que a armazenagem por um longo período poderia resultar em erros de difícil quantificação, optou-se por realizar apenas a análise do CO₂, que é relativamente simples e foi realizada logo após a coleta. Como trabalhos anteriores, em laboratório, já determinaram o perfil dos gases, normalmente encontrados na digestão de água residuária em sistema de duas fases, tem-se a possibilidade de avaliar o real potencial obtido no experimento.

Quadro 10: Resultados da produção de biogás, teor de CO₂ e principais indicadores de rendimento

			Produção de Biogás		Rendimento (*) (L Biogás por L)		Conversão (**) (L Biogás por g)	
Vazão L d ⁻¹	Carga COT g L ⁻¹ d ⁻¹	TRH d	Volume L	Teor CO ₂ %	Substrato L L ⁻¹	Reator L L ⁻¹	COT rm. L g ⁻¹	DQO rm. L g ⁻¹
Reator Acidogênico (Volume = 1.000 L)								
222	0,510	4,5	205	19,60	0,923	0,205	0,081	0,357
412	1,283	2,4	386	21,60	0,938	0,386	0,234	1,034
583	1,605	1,7	494	26,00	0,847	0,494	0,222	0,980
901	2,262	1,1	462	45,20	0,513	0,462	0,353	1,558
1081	2,535	0,9	247	64,80	0,228	0,247	0,062	0,275
Reator Metanogênico (Volume = 3.000 L)								
222	0,038	13,5	186	18,40	0,840	0,062	0,002	0,007
412	0,225	7,3	298	19,40	0,724	0,099	0,015	0,067
583	0,385	5,1	1.506	23,80	2,583	0,502	0,109	0,481
901	0,499	3,3	3.119	26,20	3,462	1,040	0,340	1,500
1081	0,760	2,8	2.085	38,60	1,929	0,695	0,121	0,532
Sistema de Tratamento - Acidogênico+Metanogênico (Volume = 4.000L)								
222	0,127	18,0	391	19,03	1,762	0,098	0,012	0,050
412	0,321	9,7	685	20,64	1,662	0,171	0,046	0,201
583	0,401	6,9	1.999	24,34	3,430	0,500	0,138	0,607
901	0,565	4,4	3.581	28,65	3,975	0,895	0,391	1,724
1081	0,634	3,7	2.332	41,37	2,157	0,583	0,113	0,498

(*) Rendimento = Produção em litros de biogás por litro de substrato, ou por litro de reator.

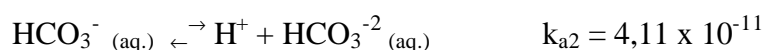
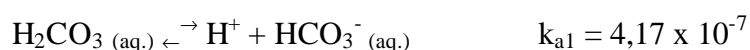
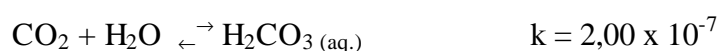
(**) Conversão = Produção em litros de biogás por grama de COT ou DQO removida.

TRH = Tempo de Retenção Hidráulica; COT = Carbono Orgânico Total;

DQO = Demanda Química de Oxigênio; rm. = removida.

A produção de biogás, nos dois primeiros tratamentos, com vazões diárias de 222 e 412 L d⁻¹, foi maior no reator acidogênico que no reator metanogênico. Isto indica que o primeiro reator funcionou, no período em que estes tratamentos foram feitos, como um reator metanogênico, o que pode ser verificado também pelo teor de CO₂, que nesses tratamentos, foi de cerca de 20%. Quando a carga orgânica aumentou, no caso do terceiro tratamento (com vazão de 583 L d⁻¹), o primeiro reator passou a acidificar, conforme era esperado. Apesar disto, ainda manteve uma elevada produção de gás. Aliás, no terceiro tratamento foi atingida a maior produção volumétrica de biogás, neste reator, durante todo o estudo. Na sequência, a produção no reator acidogênico caiu, como era

esperado, pois sua função é produzir ácidos orgânicos e não biogás. Com o aumento da vazão para 901 L d⁻¹, no 4º tratamento, o reator atingiu o regime ácido e a produção manteve-se relativamente estável, apesar do aumento de carga. O teor de CO₂, que se mantinha próximo aos 20-25%, aumentou para 45% neste período. Com o aumento da vazão para 1081 L d⁻¹, no 5º tratamento, a produção de gás caiu para cerca da metade do valor que estava na vazão anterior, e o teor de CO₂ aumentou para 64,80%. Cabe relatar aqui que, no sistema de armazenamento de gás dos reatores, foi utilizado um selo de água para vedar a saída do biogás sob a cúpula de armazenamento. Foram detectados sinais de que uma pequena parcela de CO₂ possa ter sido perdida através deste selo d'água. Como o gás carbônico é solúvel em água, formando ácido carbônico, ele pode se solubilizar e migrar, por difusão, do lado interno para o lado externo do selo d'água. Neste lado, a pressão de CO₂ no ar é bem menor que no lado interno e ele, novamente, pode retornar para a fase gasosa, escapando do sistema. Um dos sinais desta possível perda foi uma leve acidificação observada na água do selo, quando comparada com água mantida em recipiente fechado no fundo e mergulhado no selo d'água. Os valores da perda não foram quantificados, mas presume-se que tenham sido constantes e não tenham afetado os resultados. Abaixo relacionamos as reações envolvidas na formação do ácido carbônico (H₂CO₃) através da reação do CO₂ e da água (H₂O) e, na sequência, sua dissociação, com a liberação de radicais ácidos (H⁺):



No reator metanogênico, a produção de gás foi pequena nos dois

primeiros tratamentos (vazões diárias de 222 e 412 L d⁻¹), até porque a carga orgânica foi baixa, devida a baixa carga aliada à alta remoção no reator acidogênico. Porém com o aumento da vazão de entrada para 583 L d⁻¹, a produção passou a ser 3 vezes maior no reator metanogênico que no reator acidogênico, mostrando que as duas fases passaram a entrar em equilíbrio, cada uma cumprindo a sua função. Quando a vazão atingiu 901 L d⁻¹, um aumento de vazão de cerca de 50% em relação à vazão anterior, a produção de gás aumentou em mais de 100%. Neste tratamento, o reator atingiu a maior produção de todo o experimento, sendo que todos os indicadores demonstram isso. Neste período obteve-se: o maior rendimento por litro de substrato adicionado, de cerca de 3,46 litros de biogás por litro de substrato; o maior rendimento volumétrico, de 1,04 litros de biogás por litro de reator metanogênico; a melhor conversão, de 0,340 litros de gás por grama de COT removida, o que equivale, aproximadamente, a uma produção de 1,5 litros de gás por grama de DQO removida. Porém, com o aumento da vazão para 1.081 L d⁻¹, no 5º tratamento, a produção de gás caiu, para 2.085 L d⁻¹, praticamente um terço menor que na etapa anterior, apesar de um aumento da vazão, isto ocorreu devido a acidificação do reator metanogênico.

Analisando os dados citados na literatura verifica-se que, em geral, os resultados obtidos são próximos ou inferiores aos obtidos por outros autores. Sampaio (1996), utilizando um sistema com separação de fase, semelhante ao utilizado no presente experimento, aplicou no reator acidogênico cargas orgânicas, em DQO, variando de 3,0 a 6,0 g L⁻¹ d⁻¹, obtendo produções de gás de cerca de 0,5 L de biogás, com teor médio de 64% de metano, por g de DQO removida. Lacerda (1991) obteve conversão média de 0,61 L de biogás por g de DQO removida, em TRH de 2,09 e TRH de 2,89 dias, com teores de metano de 75%. Barana (1996) obteve conversão de 0,78 até 1,84 L de biogás por g DQO removida, para cargas variando de 1,1 até 8,48 g DQO por L de reator por dia. Barana (2000), trabalhando com correção, através de NaOH, do pH do afluente do reator

metanogênico obteve uma conversão de 2,05 L de biogás por grama de DQO removida, contendo 65% de metano, quando aplicou cargas de entrada de 12,54 g DQO por L de reator por dia. Quando trabalhou sem correção de pH, a conversão foi de 2,76 L de biogás por g de DQO removida, com 52,77% de metano, em carga orgânica de 6,56 g DQO por litro de reator por dia. Anrain (1983), trabalhando, com reator UASB, em escala piloto em fecularia, obteve uma conversão de 0,38 L de biogás por g de DQO removida no primeiro ano e de 0,41 L de biogás por g de DQO removida no segundo e terceiro ano. Hien et al. (1999), em reator UASB de bancada, trabalhando com resíduos líquidos de fecularia no Vietnam, obteve conversões de 0,44 e 0,52 L de biogás por g de DQO removida. Verifica-se que os dados obtidos no presente estudo mostraram-se superiores aos obtidos por Anrain (1983) e Hien et al. (1999), próximos aos obtidos por Lacerda (1991) e Sampaio (1996), porém inferiores aos obtidos por Barana (1996 e 2000). Convém destacar que, nos reatores UASB, a eficiência do processo aumenta com o tempo, de acordo com o desenvolvimento de um lodo cada vez mais adaptado às condições do substrato e do desenho do reator. No presente estudo o tempo de desenvolvimento do lodo foi pequeno. É de se esperar que, com um maior tempo de operação, a eficiência do reator aumente e que cargas mais elevadas possam ser tratadas.

4.5 Comparação do sistema proposto com o sistema de lagoas de estabilização

No Oeste do Paraná, o tratamento de águas residuárias das agroindústrias de processamento de mandioca é realizado por lagoas de estabilização (Parizotto, 1999). Segundo este autor, predomina na região um sistema simplificado de lagoas, composto de lagoa de sedimentação, seguido de lagoa(s) anaeróbia(s), lagoa(s) facultativa(s) e, opcionalmente, lagoa(s) de polimento final.

No presente estudo foi testado um sistema alternativo composto de dois decantadores em série, seguidos de dois digestores anaeróbios, sendo o primeiro acidogênico e o segundo, metanogênico. Como pós-tratamento, entende-se que possa ser utilizado o mesmo do sistema atual, ou seja, lagoa facultativa seguida ou não de lagoa de polimento final. De fato, o sistema estudado poderá ser utilizado para substituir a lagoa de sedimentação e a(s) lagoa(s) anaeróbia(s), conforme pode ser observado no Quadro 11.

Quadro 11: Comparação entre o sistema de biodigestão anaeróbia com separação de fases e o sistema de lagoas de estabilização

Sistema de Biodigestão Anaeróbia com Separação de Fases (*)	Sistema de Lagoas de Estabilização (**)
1. Etapa de tratamento: - Primeiro decantador - Segundo decantador - Reator acidogênico - Reator metanogênico	1. Etapa de tratamento: - Lagoa de sedimentação - Lagoa(s) anaeróbia(s)
2. Etapa de pós-tratamento (idêntico para os dois sistemas): - Lagoa(s) facultativa(s) - Lagoa(s) de polimento final (opcional)	2. Etapa de pós-tratamento (idêntico para os dois sistemas): - Lagoa(s) facultativa(s) - Lagoa(s) de polimento final (opcional)

(*) Presente estudo

(**) Parizotto (1999)

Através do Quadro 12, mostra-se um comparativo entre as principais características dos dois sistemas. Pelo quadro citado, observa-se que não há diferenças apreciáveis entre os sistemas no que se refere à sólidos sedimentáveis, remoção de carga orgânica e volume ocupado pelo sistema. Já o sistema de biodigestão, com separação de fases, tem como vantagem a produção de biogás, hoje um recurso valioso e de utilização direta ou no processo das indústrias ou na geração de eletricidade.

Quadro 12: Características do sistema de biodigestão anaeróbia com separação de fases e do sistema de lagoas de estabilização

Sistema de Biodigestão Anaeróbia com Separação de Fases	
- Capacidade de remoção de sólidos sedimentáveis	93,00%
- Capacidade de remoção de DQO (com TRH = 4,4 dias ^(*))	77,21%
- Volume ocupado (média de 4,0 m ³ t ⁻¹ d ⁻¹ mandioca vezes TRH)	17,6 m ³
- Produção de gás esperada por tonelada de mandioca	15,9 m ³
- Emissão de gases direto para a atmosfera	Muito baixa
- Complexidade (número de componentes)	Média (4)
- Cuidados operacionais	Médios
Sistema de Lagoas de Estabilização	
- Capacidade de remoção de sólidos sedimentáveis	91,00%
- Capacidade de remoção de DQO (com TRH = 4,0 dias ^(**))	64,00%
- Volume ocupado (média de 4,0 m ³ t ⁻¹ d ⁻¹ mandioca vezes TRH)	16 m ³
- Produção de gás esperada por tonelada de mandioca	0,0 m ³
- Emissão de gases direto para a atmosfera	Alta
- Complexidade (número de componentes)	Baixa (2)
- Cuidados operacionais	Baixos

DQO = Demanda química de oxigênio; TRH = Tempo de residência hidráulica

^(*) Presente estudo, com vazão = 901 L d⁻¹

^(**) Parizotto (1999), só lagoa de sedimentação

O sistema de biodigestão tem a vantagem de não emitir gases diretamente para a atmosfera, evitando odores desagradáveis e prevenindo problemas futuros com a emissão de gases, responsabilizados pelo aumento do efeito estufa (CO₂ e CH₄), cuja taxa está em estudos e passível de implantação, através de protocolos internacionais. Porém, o sistema de lagoas tem como vantagem uma menor complexidade, possuindo menor número de componentes e estes necessitam de menor atenção operacional.

4.6 Potencial do sistema como gerador de energia

Como indicador do potencial de produção utilizou-se o índice de rendimento de biogás, por litro de substrato adicionado, por ter sido um dos índices mais estáveis obtidos no estudo. Isto pode ser explicado porque as medições do volume de substrato e da produção de biogás foram diários, realizados por dispositivos de grande precisão e sensibilidade (hidrômetro e medidores de gás com precisão de mililitros). As outras variáveis foram obtidas mediante amostragem, uma a cada 3 dias, e a seguir ocorrendo todo um procedimento analítico o que, em conjunto, possibilitou uma maior variação. A obtenção do volume de substrato por tonelada de mandioca baseou-se em dados médios diários e está de acordo com o obtido por Parizotto (1999), para a mesma indústria.

O tratamento com vazão de 901 L d^{-1} foi o tratamento que atingiu a maior produção de biogás, considerando o sistema como um todo, isto é: produção do reator acidogênico mais a produção do reator metanogênico, conforme pode ser verificado no Quadro 9. Neste tratamento, foi obtida uma produção de 3,975 L de biogás, com teor de 28,65% de CO_2 , por litro de substrato. A produção média de substrato (água residuária) por tonelada de mandioca processada foi de 4.050 litros, o que resulta em uma produção média de $16.098,75 \text{ L t}^{-1}$, ou seja, arredondando e transformando em metros cúbicos, $16,10 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$, de biogás com 28,65% CO_2 .

Estes dados são próximos aos obtidos por Anrain (1983), que obteve $16,24 \text{ m}^3$ de biogás, mas com um teor de 40% de CO_2 . O maior teor de CO_2 obtido por Anrain (1983), pode ser explicado pelo menor tempo de retenção hidráulica, de 0,75 dias, utilizado pelo autor, enquanto que no presente estudo foram 4,4 dias.

Utilizando-se estes dados pode-se compor o Quadro 13, que relaciona o potencial de produção de biogás e sua equivalência com outros combustíveis.

Quadro 13: Potencial de produção de biogás pelos resíduos líquidos do processamento de mandioca e equivalência com outros combustíveis.

Combustível	m ³ Biogás 28,65% CO ₂	Produção Diária por Ton. Mandioca	Produção Potencial Diária de Indústria Média (250 t d ⁻¹)
Biogás (m ³)	1	16,10	4.025
Calor (cal) ^(*)	6.493	104.537	26.134.250
Eletricidade (KWh) ^(*)	0,70	11,27	2.818
Lenha (Kg) ^(**)	2,69	43,31	10.828
Gasolina (L) ^(*)	0,70	11,27	2.818
Óleo Diesel (L) ^(*)	0,62	9,98	2.496
GLP (Butano) (L) ^(*)	0,87	14,01	3.503
Gás Natural (m ³) ^(*)	0,57	9,18	2.295

^(*) Dados médio obtidos através dos trabalhos de Walsh et al. (1989), Gunnerson et al. (1989) e Barnet et al. (1978).

^(**) Dado obtido do trabalho de Anrain (1983).

GLP = Gás Liquefeito de Petróleo.

Verifica-se que o potencial diário de produção de energia é elevado e, pelas suas características, o biogás pode ser empregado de várias formas. A forma mais simples pode ser a geração de calor. Para Anrain (1983), a energia necessária para geração do vapor utilizado no processamento de uma tonelada de mandioca foi de 353.360 Kcal. O potencial de produção de energia, na forma de biogás, dos resíduos líquidos do processamento de uma tonelada de mandioca é de 104.537 Kcal. Este biogás poderia suprir 29,58% da energia necessária para geração de vapor para o processamento de uma tonelada de mandioca, substituindo igual porcentagem de lenha. Segundo Anrain (1983), para secagem direta da fécula são necessárias 74.880 Kcal por tonelada de mandioca. Portanto, o biogás seria suficiente para suprir 100% das necessidades da secagem direta da fécula, com o uso de apenas 71,61% do biogás disponível. O restante do biogás poderia ser utilizado para outros fins.

Outra forma de utilização pode ser a geração de eletricidade. Na atualidade, as agroindustrias de fécula trabalham 21 horas por dia, pois são obrigadas a parar devido as restrições do horário de pico (das 18:00 horas até as 21:00 horas), quando restringem as atividades ao mínimo possível, porque a tarifa nesse horário é proibitiva. Só a implantação de geradores para suprir a necessidade de eletricidade nesse período já daria

às indústrias um aumento de capacidade diária de processamento de 12,50%. As necessidades diárias de eletricidade das indústrias são variáveis, e não foram obtidos dados conclusivos sobre o consumo médio. Em geral, a potência instalada em uma indústria média, com capacidade de esmagamento de 250 toneladas mandioca por dia, gira em torno de 625 KVA. Para suprir esta capacidade podem ser utilizados tanto grupos geradores a gasolina, adaptados para usar 100% de biogás, quanto grupos geradores à diesel, adaptados para utilizar 15% diesel e 85% biogás. Também podem ser utilizadas turbinas à gás, de alto rendimento, utilizadas para cogeração de eletricidade e calor. Estas últimas são disponíveis, atualmente, apenas para indústrias de grande porte. Os dados disponíveis indicam que cerca 50 a 80% das necessidades da indústria poderiam ser atendidas pelo biogás gerado, empregando grupos geradores tradicionais, mas informações mais concretas precisam ser levantadas. De qualquer forma, a geração de eletricidade com o uso do biogás é, a curto e a médio prazo, a alternativa mais interessante para as indústrias, em função da atual situação energética.

O uso do biogás para veículos, tratores e empilhadeiras da indústria é uma outra possibilidade, mas depende de investimentos adicionais para purificação e engarrafamento do biogás, não sendo uma alternativa atraente a curto prazo.

4.7 Considerações finais

Analisando os resultados do presente trabalho, e verificando os dados de crescimento do setor de produção de fécula de mandioca no Brasil (Franco, 2001), pode-se considerar três situações distintas para a implantação do sistema de tratamento de águas residuárias proposto.

Na primeira, temos as indústrias em implantação e que ainda não definiram seu sistema de tratamento de águas residuárias. Para estas, a implantação de biodigestores parece ser a decisão econômica mais sensata. O sistema pode ser planejado de forma otimizada, sem envolver adaptações de tecnologias já implantadas, conseguindo unir tanto as vantagens ambientais do tratamento em condições controladas, quanto programar o uso do biogás dentro do processo industrial. Segundo Franco (2001), a previsão de crescimento do setor de fécula é passar das 550 mil toneladas esperadas para 2001 para 4.500 mil toneladas em 2010, ou seja, um crescimento de mais de 8 vezes. Isto representa um incremento do esmagamento de mandioca de 7.500 toneladas dia⁻¹ em 2001 para cerca de 60.000 toneladas dia⁻¹ em 2010. Em termos de números de indústrias, hoje em número de 70 no Brasil, este incremento representa o equivalente a um aumento de cerca de 210 novas indústrias com capacidade de 250 toneladas dia⁻¹, ou de 105 novas indústrias com capacidade de 500 toneladas dia⁻¹. A possibilidade da tecnologia proposta ser adotadas por novas fecularias existe efetivamente. Talvez seja necessário apenas um esforço adicional de divulgação e continuidade da pesquisa, com um aumento de escala, agora com a implantação de uma unidade industrial, para demonstrar a viabilidade econômica do sistema.

Outra situação é o das empresas instaladas, que tem uma estrutura de lagoas em funcionamento, mas que tem planos de expansão da capacidade instalada. Para estas indústrias, a instalação do sistema de biodigestores antes do sistema de lagoas pode ser uma decisão oportuna, pois o sistema existente, com pequenas adaptações, poderá ser utilizado como sistema de pós-tratamento do efluente dos biodigestores. Segundo Franco (2001), das cerca de 70 fecularias hoje já implantadas, a metade, ou seja, 35 delas, tem planos de expansão da capacidade instalada e se enquadram nesta situação. Como hoje a capacidade de emagamento é de cerca de 7.500 toneladas de mandioca dia⁻¹, isto também

representa um volume considerável.

Finalmente, temos as indústrias já instaladas e que não tem planos de expansão previsto para curto e médio prazo. Para estas indústrias, que já tem um sistema de tratamentos implantado e que atende as suas necessidades atuais, a decisão de implantar o sistema proposto depende basicamente da análise de custo/benefício da geração e uso do biogás. Como hoje a energia é limitante, além de onerosa, é provável que mesmo neste grupo algumas empresas venham a optar por instalar o sistema.

De qualquer modo, considerando que este trabalho representa uma etapa de um longo esforço de pesquisa, empreendido durante mais de 12 anos, e envolvendo mais de dez pesquisadores, é fundamental que sejam buscadas parcerias para a implantação de unidades industriais, para divulgar e consolidar esta tecnologia.

4.8 Recomendações

A experiência adquirida com a realização do presente estudo, permite recomendar possíveis adaptações a serem introduzidas no sistema em futuras pesquisas, de forma a aumentar a eficiência do mesmo ou simplificar algumas etapas. Na sequência, sugerimos possíveis pontos a serem pesquisados.

- Testar o sistema durante um período mais prolongado, permitindo o acúmulo de maiores quantidades de lodo no reator metanogênico, e verificar a capacidade de remoção nestas condições.
- Unir o sistema de decantação com o reator acidogênico, criando um único Tanque de Equalização/Decantador/Reator, com um TRH em torno de 1 dia, para permitir uma decantação mais eficiente, enquanto simultaneamente se realiza a acidificação. Implementar esse dispositivo de forma redundante, ou seja, implantar dois tanques

idênticos, com a mesma função, mas de forma que um possa ser mantido em atividade enquanto no outro esteja sendo realizada limpeza e manutenção, em função do grande acúmulo de sólidos.

- Testar sistemas para aumentar a segurança e eficiência do sistema, como: sensores com alarmes para indicar situações de risco (pH, potencial de óxido-redução, temperatura, produção de gás, vazão de entrada, etc.); verificar a viabilidade de sistemas de aquecimento de baixo custo, utilizando calor residual do processo industrial.
- Testar, na fase metanogênica, reatores do modelo de fluxo tubular (plug flow), cuja forma se assemelha muito às lagoas utilizadas atualmente e cuja simplicidade talvez seja decisiva para acelerar a aceitação da digestão anaeróbia, particularmente nas pequenas indústrias.
- Testar a capacidade de geração de biogás a partir dos resíduos sólidos do processamento da mandioca, como as casquinhas e a polpa (bagaço). Estes produtos são destinados atualmente para alimentação animal, mas o valor recebido pelas indústria é irrisório. Segundo Bianchi & Cereda (1999), os resíduos sólidos do processamento de mandioca, para produção de farinha, possuem 70% de amido, 15% de fibra e um poder calorífico de $4.000 \text{ Kcal Kg}^{-1}$, em base seca. Nas feculares, além dos resíduos citados, tem-se ainda a polpa ou bagaço constituída, basicamente, por fibras e amido residual, material que pode ser integralmente decomposto através de biodigestores anaeróbios. Os volumes destes resíduos, produzidos por tonelada de mandioca, indicam um potencial energético elevado, talvez maior que o presente nos resíduos líquidos. A possibilidade de que a utilização integral dos resíduos sólidos e líquidos do processamento de mandioca, através da biodigestão anaeróbia, possa dar às indústrias uma independência

energética, no que se refere a eletricidade e calor, reforça a necessidade de pesquisas adicionais.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve por objetivos específicos: (1) testar, nas reais condições de uma indústria, um sistema de tratamento da água residuária através de biodigestor anaeróbio com separação de fases, sem controle de temperatura e sem correção de pH; (2) avaliar a relação custo/benefício comparado com o sistema de tratamento através de lagoas de estabilização; (3) quantificar o potencial energético gerado pelo sistema e os possíveis usos do biogás no processo industrial e, (4) estudar variação de carga. Após concluídos os trabalhos experimentais e se analisando os dados obtidos chegou-se às seguintes conclusões:

- o sistema testado demonstrou uma capacidade de remoção de carbono orgânico total de 77%, para uma vazão diária de 901 L d¹, carga orgânica de 0,565 g COT L⁻¹ reator d¹ (equivalente a 2,49 g DQO L⁻¹ reator d¹), e TRH de 4,4 dias;
- a remoção de sólidos totais foi superior a 66% e de sólidos voláteis foi superior a 75% em todos os tratamentos, sendo que a remoção não foi proporcional às cargas aplicadas;
- a remoção de cianeto total foi superior a 97% e a de cianeto livre foi superior a 88% em todos os tratamentos considerados;
- a produção ótima de biogás ocorreu com uma vazão diária de 901 L d¹, carga orgânica de 0,565 g COT L⁻¹ reator d¹ (equivalente a 2,49 g DQO L⁻¹ reator d¹), e TRH de 4,4 dias;

- o sistema obteve rendimentos de biogás de $3,975 \text{ L L}^{-1}$ substrato e de $0,895 \text{ L L}^{-1}$ reator d^{-1} , e uma conversão de $0,390 \text{ L g}^{-1}$ COT removido, com um teor de CO_2 de 28,65%;
- comparado com o sistema de lagoas de estabilização, o sistema proposto mostrou-se equivalente nos quesitos de capacidade de remoção de sólidos sedimentáveis, remoção de carga orgânica e no volume ocupado. Apresentou como vantagem uma capacidade de produção de $16,10 \text{ m}^3$ de biogás por tonelada de mandioca processada e o controle da emissão de gases poluentes; como desvantagem apresentou maior complexidade e necessidade de maiores cuidados operacionais.

As conclusões obtidas mostram que os objetivos previstos para o trabalho foram plenamente atingidos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANRAIN, E. Tratamento de efluentes de feculárias em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12, 1983, Balneário Camboriú. *Anais...* Balneário Camboriú: Fundação de Amparo à Tecnologia e ao Meio Ambiente, 1983. p.1-21.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, 1992. 18ª ed.
- BARANA, A.C. *Estudo de carga de manipueira em fase metanogênica em reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo*. Botucatu, 1996. 80p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.
- BARANA, A.C. *Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica*. Botucatu, 2000. 95p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.
- BARFORD, J.P. Start-up, dynamics, and control of anaerobic digesters. In: ERICKSON, L.E., FUNG, D.Y.C. *Handbook on anaerobic fermentation*. New York: Marcel Dekker, Inc. 1988. 850p.

- BARNET, A., PYLE, L., SUBRAMANIAN, S.K. *Biogas technology in the third world: a multidisciplinary review*. Ottawa: IDRC. 1978. 132p.
- BIANCHI, V.L.D., CEREDA, M.P. Balanço de massa de uma fábrica de farinha de mandioca de médio porte do Estado de São Paulo. *Energ. na Agric. (Botucatu)*, vol. 14, n. 3, p. 34-48, 1999.
- BRITO, A., FRANCO, L. Múltis disputam segmento para exportar. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 12 jul. 2001. Agribusiness p.B-16.
- CEREDA, M.P. *Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil*. São Paulo: Paulicéia, 1994. 174p.
- CEREDA, M.P. Valorização de resíduos como forma de reduzir custos de produção. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RAÍZES TROPICAIS, 1 e CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 9, 1996, São Pedro. *Anais...* São Pedro: Centro de Raízes Tropicais/UNESP, Sociedade Brasileira de Mandioca, 1996. p.25-43.
- CHERNICHARO, C.A.L. *Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFMG, 1997. 246p. (Série Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 5).
- COLBERG, P.J. Anaerobic microbial degradation of cellulose, lignin, oligolignols, and monoaromatic lignin derivatives. In: ZEHNDER, A.J.B. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: John Wiley. 1988. 872p.
- CONCEIÇÃO, A.J. *A mandioca*. São Paulo: Nobel. 1983. 382p.
- DOLFING, J. Acetogenesis. In: ZEHNDER, A.J.B. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: John Wilwy & Sons. 1988. 872p.
- DORETTO, M. *Distribuição da cultura da mandioca no Paraná nos anos 80*. Londrina: Instituto Agrônômico do Paraná, 1993. (Boletim técnico, 102).
- 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. *J. Food Agric.*, v.63, p.287-96, 1993.

- FARIA, A.S.JR. *Estudos sobre o tratamento de águas residuárias de fecularias de mandioca*. São Carlos-SP, 1978. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.
- FERNANDES JUNIOR, A. *Ocorrência de instabilidade e forma de seu controle na digestão anaeróbia de manipueira, em reator de bancada de mistura completa*. Botucatu, 1989. 118p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.
- FERNANDES JUNIOR, A. *Digestão anaeróbia de manipueira, com separação de fases: cinética da fase acidogênica*. Botucatu, 1995. 139p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.
- FRANCO, L. Crescem as vendas de fécula de mandioca. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 12 jul. 2001. Agribusiness. p.B-16.
- GABARDO, M.T., PAWLOWSKY, U., PATZA, M.G.B., BÓRIO, T.M.T. Tratamento de despejos de fecularia por lagoa anaeróbia e aerada em série. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 11, 1981, Fortaleza. *Anais...* Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, 1981, p.1-55.
- GUNNERSON, C.G., STUCKEY, D.C., SKRINDE, R.T., WARD, R.F., GREELEY, M. Anaerobic digestion (biogas) systems: principles of integrated use and their application in developing countries. In: WISE, D. *International biosystems*. Florida: CRC Press, 1989. v.1 340p.
- HIEN, P.G., OANH, L.T.K., VIET, N.T., LETTINGA, G. Closed wastewater system in the tapioca industry in Vietnam. *Wat. Sci. Technol.*, vol. 39, n. 5, p. 89-96, 1999.

HULSDORF POL, L.W., HEIJNEKAMP, K., LETTINGA, G. The selection pressure as a driving force behind the granulation of anaerobic sludge. In: LETTINGA, G., ZEHNDER, A.J.B., GROTENHUIS, J.T.C., HULSHOFF POL, L.W. Granular anaerobic sludge; microbiology and technology. PROCEEDINGS OF THE GASMATOWORKSHOP. Lunteren, Netherlands, 1987. Wageningen: Pudoc, 1988. 253p.

KUCZMAN, O. *Mandioca no contexto econômico regional do Oeste do Paraná: um estudo de caso*. Cascavel, 1996. 43p. Monografia (Especialização em Desenvolvimento Agroindustrial) - Departamento de Economia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

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

LEONEL, M., CEREDA, M.P. Viabilidade de uso da manipueira como substrato de processo biológico. I: caracterização do substrato armazenado a temperatura ambiente. *Rev. Bras. Mand.*, v.15, n.1/2, p.7-14, 1996.

LETTINGA, G., SIERRA-ALVAREZ, R., HULSHOFF POL, L.W. Start-up of a UASB reactor on a carbohydrate substrate. In: LETTINGA, G., ZEHNDER, A.J.B., GROTENHUIS, J.T.C., HULSHOFF POL, L.W. Granular anaerobic sludge; microbiology and technology. PROCEEDINGS OF THE GASMATOWORKSHOP. Lunteren, Netherlands, 1987. Wageningen: Pudoc, 1988. 253p.

MAACK, R. *Geografia física do Estado do Paraná*. Curitiba: Banco do Desenvolvimento do Estado do Paraná, 1968. 350p.

MANEEPUN, S. Perspectives and limitations of cassava sector in the world. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RAÍZES TROPICAIS, 1, CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 9, 1996, São Pedro. *Resumos...* São Pedro: Centro de Raízes Tropicais-UNESP, Sociedade Brasileira de Mandioca, 1996. p.122.

- McINERNEY, M.J. Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins. In: ZEHNDER, A.J.B. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: John Wiley. 1988. 872p.
- METCALF, E., EDDY, M. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. New York: Metcalf & Eddy, 1991. 1334p.
- MOTTA, L.C. *Utilização de resíduos de industrialização de farinha de mandioca em digestão anaeróbia*. Botucatu, 1985. 119p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista
- NOGUEIRA, L.A.H. *Biodigestão, a alternativa energética*. São Paulo: Nobel. 1992. 93p.
- OLIVEIRA, P.A.V. *Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos*. Concórdia: Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves – EMBRAPA, 1993. 188p. (Documentos, 27)
- OREMLAND, R.S. Biochemistry of methanogenic bacteria. In: ZEHNDER, A.J.B. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: John Wiley, 1988. 872p.
- PARIS, J.M., VICENT, T., BALANGUER, M.D., CASSU, C., CAIRO, J., CANALS, J. Stability and control of UASB reactors treating potato-starch wastewater: comparison of laboratory and full-scale results. In: LETTINGA, G., ZEHNDER, A.J.B., GROTENHUIS, J.T.C., HULSHOFF POL, L.W. Granular anaerobic sludge; microbiology and technology. PROCEEDINGS OF THE GASMATOWORKSHOP. Lunteren, Netherlands, 1987. Wageningen: Pudoc, 1988. 253p.
- PARIZOTTO, A. Eficiência de lagoas de sedimentação na remoção de cargas orgânicas, nutrientes e coliformes totais em despejos industriais de fecularias. Cascavel, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus de Cascavel-PR.

- PATZA, M.G.B., PAWLOWSKY, U., GABARDO, M.T. Estudo do pós-tratamento de biodigestão tratando vinhoto de mandioca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12, 1983, Balneário Camboriú. *Anais...* Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, 1983, p.1-39.
- PAWLOWSKY, U. Reaproveitamento de resíduos industriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12, 1983, Balneário Camboriú. *Anais...* Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, 1983, p.1-66.
- PAWLOWSKY, U., RODA, L.S.A., TOSIN, M., HEISLER, I. Curso de tratamento de efluentes industriais: industrialização de mandioca. Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, 1991. 126p.
- SAYRE, R.T. Cyanogenesis in cassava. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RAÍZES TROPICAIS, 1, CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 9, 1996, São Pedro. *Resumos...* São Pedro: Centro de Raízes Tropicais-UNESP, Sociedade Brasileira de Mandioca, 1996. p.71.
- SAMPAIO, B.M.L. *Viabilidade do processo de tratamento anaeróbico de resíduos da industrialização da mandioca em sistemas de duas fases*. Maringá, 1996. 176p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá.
- SCHINK, B. Principles and limits of anaerobic degradation: environmental and technological aspects. In: ZEHNDER, A.J.B. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: John Wiley. 1988. 872p.
- SCHINK, B., THAUER, R.K. Energetics of syntrophic methane formation and the influence of aggregation. In: LETTINGA, G., ZEHNDER, A.J.B., GROTENHUIS, J.T.C., HULSHOFF POL, L.W. Granular anaerobic sludge; microbiology and technology. PROCEEDINGS OF THE GASMATOWORKSHOP. Lunteren, Netherlands, 1987. Wageningen: Pudoc, 1988. 253p.

- SILVA, J.R.B. Mandioca e outras raízes tropicais: uma base alimentar da humanidade no século XXI. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RAÍZES TROPICAIS, 1, CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 9, 1996, São Pedro. *Anais...* São Pedro: Centro de Raízes Tropicais-UNESP, Sociedade Brasileira de Mandioca, 1996. p.12-5.
- SILVA, M.O.S.A. *Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos*. São Paulo: CETESB, 1977. 226p.
- SILVA, S.A., MARA, D.D. *Tratamentos biológicos de águas residuárias: lagoas de estabilização*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1979. 140p.
- TAKAHASHI, M., GULLI, V.F.B., CEREDA, M.P. Cinética da digestão anaeróbia da manipueira através do modelo de Chen e Hashimoto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, 5, 1985, Lavras. *Anais...* Lavras: UFV, 1985. p.72
- TCHOBANOGLIOUS, G., SCHROEDER, E.D. *Water quality: characteristics, modeling, modification*. Reading-MA: Addison-Wesley, 1985. 885p.
- VILPOUX, O. Critérios relevantes para o desenvolvimento do setor mandioqueiro no Brasil. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RAÍZES TROPICAIS, 1, CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 9, 1996, São Pedro. *Anais...* São Pedro: Centro de Raízes Tropicais-UNESP, Sociedade Brasileira de Mandioca, 1996. p.53-6.
- VOGELS, G. D., KELTJENS, J.T., DRIFT, C.V.D. Biochemistry of methane production. In: ZEHNDER, A.J.B. *Biology of anaerobic microorganisms*. New York: John Wiley, 1988. 872p.
- VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária, UFMG, 1995. 240p. (Série Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 1)
- VON SPERLING, M. *Princípios básicos do tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária, UFMG, 1996a. 211p. (Série Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 2)

- VON SPERLING, M. *Lagoas de Estabilização*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária, UFMG, 1996b. 134p. (Série Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 3)
- VON SPERLING, M. *Lodos ativados*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária, UFMG, 1997. 416p. (Série Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 4)
- WALSH, J.L., ROSS, C.C., SMITH, M.S., HARPER, S.R. Utilization of biogas. *Biomass*, v.20, p.277-90, 1989.
- ZEEUW, W.J. Granular sludge in UASB-reactors. In: LETTINGA, G., ZEHNDER, A.J.B., GROTENHUIS, J.T.C., HULSHOFF POL, L.W. Granular anaerobic sludge; microbiology and technology. PROCEEDINGS OF THE GASMATOWORKSHOP. Lunteren, Netherlands, 1987. Wageningen: Pudoc, 1988. 253p.