

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 43

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO, BIODEGRADABILIDADE E
TRATAMENTO DE MANIPUEIRA PROVENIENTE DE CASAS DE
FARINHA**

Miriam Cleide Cavalcante de Amorim

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

MIRIAM CLEIDE CAVALCANTE DE AMORIM

**ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO, BIODEGRADABILIDADE E
TRATAMENTO DE MANIPUEIRA PROVENIENTE DE CASAS DE
FARINHA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos
Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientador:
Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Co-orientadoras:
Prof^a. Dr^a Sávia Gavazza dos Santos Pessôa
Pesquisadora Dr^a. Paula Teresa de S. e Silva

Recife
2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A524e Amorim, Miriam Cleide Cavalcante de.

Estudos de caracterização, biodegradabilidade e tratamento de manipueira proveniente de casas de farinha / Miriam Cleide Cavalcante de Amorim. - Recife: O Autor, 2015.

220 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientadora: Profa. Dra. Sávia Gavazza dos Santos Pessôa.

Coorientadora: Profa. Dra. Paula Tereza de Souza e Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química.
 2. Biodegradabilidade anaeróbia.
 3. Inóculo.
 4. Manipueira.
 5. Metano.
 6. Resíduos agrícolas.
- I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da. (Orientador). II. Pessôa, Sávia Gavazza dos Santos. (Coorientadora). III. Silva, Paula Tereza de Souza e. (Coorientadora). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-290

MIRIAM CLEIDE CAVALCANTE DE AMORIM

**CARACTERIZAÇÃO, BIODEGRADABILIDADE E TRATAMENTO DE
MANIPUEIRA PROVENIENTE DE CASAS DE FARINHA**

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 18 de setembro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho – DEQ/UFPE

Dr^a. Paula Tereza De Souza Silva – Embrapa Semiárido

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas – DEQ/UFPE

Prof^a. Dr^a. Marta Maria Meneses Bezerra Duarte – DEQ/UFPE

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos – DEHA/UFC

Prof. Dr. André Felipe de Melo Sales Santos - UAG/UFRPE

AGRADECIMENTOS

A Deus e Maria Santíssima, por tudo em minha vida!

Ao Prof. Dr. Maurício Motta pela orientação, oportunidade, liberdade para desenvolver a pesquisa, incentivo e amizade sempre. À Dra. Paula Teresa de Souza pela coorientação e parceria Embrapa Semiárido/Univasf. A também coorientadora, Profª. Dra. Sávia Gavazza pelas excelentes contribuições, oportunidades e acolhidas que muito contribuíram para esta tese.

Aos professores da banca de examinadora pelas sugestões e contribuições.

À Embrapa Semiárido, à FACEPE e à FAPESB pelo apoio financeiro ao projeto e bolsas de iniciação científica. À Universidade Federal do Vale do São Francisco pelo apoio com a infraestrutura laboratorial e de transporte.

À equipe de trabalho, em especial a Damiana Rodrigues por ter contribuído enormemente para esse trabalho com seu comprometimento e disposição imediata para ajudar em todos os momentos. Aos bolsistas de iniciação científica Ana Cláudia Nunes, Daíse Souza, Edicélia Barros, Erasmo Carvalho, Iara Souza, Nayara Guedes, Patrícia Barbosa, Paula Talita e Ruanna Matos, pela valiosa colaboração, paciência e compreensão.

Ao corpo docente da Engenharia Agrícola e Ambiental da Univasf, em especial aos professores Leonardo Cavalcanti e Vanessa Polon por ajudarem sempre que precisei. À Profª. Elisabeth Pastich com suas sugestões bastante pertinentes.

A Dra. Luiza Feitosa Cordeiro de Souza do LSA/UFPE, que se dispôs tão gentilmente a compartilhar comigo seus conhecimentos no início da pesquisa. A Profª. Andrea Ferraz e ao Químico Ginetton Tavares pelo auxílio nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus filhos Gabriel e Marília por entenderem a importância do meu trabalho e principalmente pelo amor, carinho e compreensão que sempre tiveram comigo. Ao meu pai Joaquim Tavares, a minha mãe Miriam e meus irmãos Jedilson e Andrea, que mesmo de longe enviaram suas boas energias.

Àquele que me acompanha com amor, carinho e fidelidade, e que muitas vezes a km de distância, soube fazer-se presente, Manuel Matheus!

Aos amigos que estiveram ao meu lado e que souberam compreender minha ausência, bem como a todos que contribuíram para este momento.

RESUMO

A produção de farinha gera como efluente a manipueira, com elevada concentração de matéria orgânica e nutrientes, aspectos que lhe conferem potencial de aproveitamento seja como fonte de bioenergia ou fertilizante. Porém, antes de seu reúso, necessita de manejos como a análise de composição e tratamento, pois tais características também lhe conferem elevado potencial poluidor. A caracterização da manipueira e estudos de biodegradabilidade anaeróbia, sobretudo com diferentes inóculos ainda são escassos. Assim como pesquisas do seu tratamento em reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB). Objetivou-se nesta pesquisa caracterizar físico-quimicamente manipueiras de farinheiras, avaliar sua biodegradabilidade com diferentes inóculos, e trata-la em reatores UASB. Foram amostradas e georreferenciadas 26 casas de farinha em Pernambuco, Bahia e Piauí, sendo todas as manipueiras caracterizadas analiticamente. Empregou-se a Análise de Componentes Principais (ACP) para investigar qual ou quais variáveis melhor representam a caracterização da manipueira. Foi realizada a biodegradabilidade anaeróbia com lodo anaeróbio, rúmen caprino e rúmen bovino em três concentrações cada ($2, 3$ e 4 g SSV L^{-1}) e teste de atividade metanogênica específica (AME). Na terceira fase foi avaliada a partida e operação de três reatores UASB, a $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ajuste de pH da manipueira. Oito condições operacionais foram avaliadas, com tempos de detenção hidráulica (TDH) 8 e 12 horas, e cargas orgânicas volumétricas (COV) de $10,7\text{ g DQO L}^{-1}\text{ d}^{-1}$, $12,0\text{ g DQO L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ e $15,5\text{ g DQO L}^{-1}\text{ d}^{-1}$. Os tratamentos foram avaliados por meio da remoção de demanda química de oxigênio (DQO), produção de metano e análise da morfologia da biomassa através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização da manipueira evidenciou a variabilidade das variáveis físico-químicas, sendo a demanda bioquímica de oxigênio e fósforo as mais relevantes entre as estudadas. A biodegradabilidade anaeróbia removeu 90% da DQO da manipueira com rúmen bovino (2 g L^{-1}) e 89% com lodo (4 g L^{-1}). Os tratamentos com lodo (3 e 4 g L^{-1}) e rúmen bovino (3 g L^{-1}), apresentaram taxas de produção de metano de $0,23$, $0,24$ e $0,27\text{ L CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ DQO}_{\text{removida}}$, respectivamente. A AME do lodo anaeróbio foi de $0,210\text{ g DQO CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ SSV d}^{-1}$ e de $0,315\text{ g DQO CH}_4\text{ g}^{-1}\text{ SSV d}^{-1}$ para o rúmen bovino. O sistema UASB que apresentou os melhores desempenhos foi com TDH de 8 horas e COV $12\text{ g DQO L}^{-1}\text{ d}^{-1}$, com remoções de 71% de DQO, 87% de glicose e 92% cianeto, e taxa de produção de metano de $0,260\text{ L CH}_4\text{ g DQO}_{\text{removida}}$. Na diversidade microbiana dos reatores em todas as condições, predominaram bacilos longos e curtos, morfologias similares às arqueias pertencentes à classe das *Methanobacterias*. Assim, o rúmen bovino apresentou-se como um inóculo alternativo adequado ao tratamento anaeróbio da manipueira e esta, mesmo com característica de rápida acidificação, pode ser estabilizada em sistema UASB com potencial para produção de biogás e perspectiva de uso em escala real.

Palavras-chave: Biodegradabilidade anaeróbia. Inóculo. Manipueira. Metano. Resíduos agrícolas.

ABSTRACT

The flour production generates effluent known as *manipueira*, with high concentration of organic matter and nutrients, all of which provide reuse potential to it as a source of bioenergy or fertilizer. But before its reuse requires managements such as composition analysis and treatment, as these features also give it pollution potential. The characterization of cassava and anaerobic biodegradability studies, especially with different inoculum are still scarce. As well as research on treatment of upflow anaerobic sludge blanket (UASB), due to its characteristic of rapid acidification. Therefore, this study aimed to characterize chemically-physical *manipueiras* of flour manufacture houses, evaluating their biodegradability with different inoculum, and treats it in UASB reactors. They were sampled and georeferenced 26 flour manufacture houses in Pernambuco, Bahia and Piaui. It used the Principal Component Analysis (PCA) to investigate how or what variables best represent the characterization of cassava. Anaerobic biodegradability in anaerobic sludge was performed cattle rumen and goat ruminal each in three concentrations (2, 3, and 4 g VSS L⁻¹) and specific methanogenic activity test (SMA). In the third stage was evaluated starting and operation of three UASB, at 32 °C and pH adjustment of cassava. Eight operating conditions were evaluated, with hydraulic retention time (HRT) 8h e 12h, and volumetric organic loads (VOC) of 10.7 g COD L⁻¹ d⁻¹, 12.0 g COD L⁻¹ d⁻¹ and 15.5 g COD L⁻¹ d⁻¹. The treatments were evaluated by removal of chemical oxygen demand (COD), methane production and analysis of the morphology of biomass through scanning electron microscopy (SEM). The characterization of *manipueira* showed the variability of physical and chemical variables, biochemical oxygen demand and match the most relevant among those studied. The anaerobic biodegradability removed 90% of the COD of cassava with bovine rumen (2 g L⁻¹) and 89% sludge (4 g L⁻¹), with no statistical difference. The sludge treatments (3 and 4 g L⁻¹) and cattle rumen (3 g L⁻¹) showed methane production rates of 0.23, 0.24 and 0.27 g L⁻¹ COD_{removed} CH₄, respectively. The anaerobic sludge AME (0.210 g COD CH₄ g⁻¹SSVd⁻¹) and bovine rumen (0.315 g COD CH₄ g⁻¹SSVd⁻¹) were statistically distinct from each other. The UASB system with HRT of 8 hours and VOC of 12 g COD L⁻¹ d⁻¹, removals showed 71% COD, 87% of glucose and 92% cyanide, and methane production rates of 0.260 L CH₄ g⁻¹ COD_{removed}. The microbial diversity of the reactors, prevailed long and short bacilli, morphologies similar to archaea belonging to the class of *Methanobacterias*. Thus, the cattle rumen presented itself as an alternative inoculum suitable for anaerobic treatment of *manipueira* and this even with characteristic rapid acidification, can be stabilized in UASB system with potential for biogas production and full-scale use of perspective.

Key-words: Biodegradability. Inoculum. Cassava wastewater. Methane. Agricultural waste.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição da manipueira oriunda de casas de farinha e de fecularias.	26
Tabela 2	– Biodegradabilidade e tratabilidade em função da magnitude da relação DQO/DBO ₅ .	27
Tabela 3	– Valores da relação DQO/DBO ₅ obtidos na literatura e tratamentos aplicados a manipueira.	28
Tabela 4	– Concentração de algumas substâncias que produzem efeito tóxico para o crescimento bacteriano na digestão anaeróbia.	34
Tabela 5	– Composição do biogás bruto e purificado.	37
Tabela 6	– Composição do biogás em função do substrato de origem.	37
Tabela 7	– Equivalência energética do biogás com algumas fontes energéticas convencionais.	38
Tabela 8	– Sumário de estudos conduzidos com reatores UASB e outros tipos de reatores fase única, com manipueira de fecularia.	49
Tabela 9	– Sumário de estudos conduzidos com reatores UASB e outros tipos de reatores, com manipueira de casas de farinha.	50
Tabela 10	– Parâmetros e métodos analíticos utilizados na pesquisa.	55
Tabela 11	– Condições experimentais dos ensaios de biodegradabilidade.	61
Tabela 12	– Concentrações de macro e micro nutrientes mantidas em cada frasco reator.	61
Tabela 13	– Resumo dos procedimentos e condições adotados para a partida dos reatores R1, R2 e R3 (etapas I, II, III e IV).	73
Tabela 14	– Condições operacionais dos reatores adotadas nas etapas V, VI, VII e VIII.	73
Tabela 15	– Variáveis e frequência de avaliação dos reatores.	74
Tabela 16	– Identificação da localidade de coleta das amostras de manipueira e a variedade da mandioca processada.	76
Tabela 17	– Faixas de valores de pH, AT, AGV e cianeto total.	77
Tabela 18	– Faixas de valores de DQO, DBO ₅ e as relações DQO/DBO ₅ .	78
Tabela 19	– Composição de macro e micronutriente da manipueira coletada em casas de farinha desta pesquisa e segundo literatura.	81
Tabela 20	– Características da manipueira utilizada na fase II.	86
Tabela 21	– Médias e desvio padrão de parâmetros na degradabilidade natural da manipueira.	86
Tabela 22	– Percentuais de redução de parâmetros na degradabilidade da manipueira (%).	86
Tabela 23	– Características dos inóculos.	89
Tabela 24	– Média dos valores e DP de pH, AT, AVG no dia zero (Af) e no último dia (Ef).	91
Tabela 25	– Média e DP da DQO _F , no dia zero (Af) e no último dia (Ef) e ER.	93
Tabela 26	– Constante de velocidade de decaimento (K) da DQO _F .	95
Tabela 27	– Produções de metano durante a biodegradação da manipueira.	98
Tabela 28	– Balanço de DQO.	100

Tabela 29	– Médias e desvio padrão do pH, AB e AGV no dia zero e no último dia (8º dia).	101
Tabela 30	– Estatística descritiva dos resultados da biodegradabilidade a 32 °C e 39 °C.	102
Tabela 31	– Composição da manipueira utilizada na fase III.	104
Tabela 32	– Produções de metano durante a operação dos reatores.	115
Tabela 33	– Valor médio e desvio padrão de DQO _F afluente, efluente e removida, produção diária de CH ₄ e percentuais de conversão de CH ₄ em relação a DQO afluente e removida.	117
Tabela 34	– Energia específica potencialmente gerada pelo metano.	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Plantação de mandioca em Casa Nova, BA.	20
Figura 2	– Trituração (a) e prensagem da mandioca (b).	24
Figura 3	– Sequência de processos e grupos microbianos da digestão anaeróbia.	29
Figura 4	– Resumo das principais fases metodológicas do trabalho de pesquisa.	54
Figura 5	– Resumo das principais fases metodológicas do trabalho de pesquisa.	57
Figura 6	– Fluxograma metodológico detalhado dos experimentos realizados na fase II	59
Figura 7	– Aparato experimental utilizado nos ensaios da AME.	60
Figura 8	– Ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.	62
Figura 9	– Representação esquemática do (a) sistema e (b) aparato experimental utilizado na pesquisa.	70
Figura 10	– Fluxograma do procedimento experimental da fase III.	71
Figura 11	– Variedades das mandiocas processadas nas casas de farinha.	75
Figura 12	– Gráfico dos componentes principais CP1 <i>versus</i> CP2 (a) scores (b) loadgins.	83
Figura 13	– Gráfico dos componentes principais CP1 <i>versus</i> CP3 (a) scores (b) loadgins.	84
Figura 14	– Gráfico dos componentes principais CP1 <i>versus</i> CP4 (a) scores (b) loadgins.	85
Figura 15	– Volume acumulado de metano para AME usando (a) lodo, (b) rúmen caprino e (c) rúmen bovino.	90
Figura 16	– DQO _F ao longo do período da biodegradação para o (a) lodo, (b) rúmen caprino e (c) bovino e concentrações de biomassa de (A) 2 g L ⁻¹ ,	95
Figura 17	– Volume acumulado de biogás para experimentos usando lodo (a), rúmen caprino (b) e rúmen bovino (c) a concentrações (em g SSV L ⁻¹) de \times 2, \blacktriangle 3, \bullet 4.	96
Figura 18	Volume acumulado de metano para experimentos usando rúmen bovino a temperaturas (°C) de \blacktriangle 32 e \bullet 39.	103
Figura 19	– Variação da DQO _F efluente e da ER da DQO _F no reator 1 (R1).	106
Figura 20	– Variação da DQO _F efluente e da ER da DQO _F no reator 2 (R2).	106
Figura 21	– Variação da DQO _F efluente e da ER da DQO _F no reator 3 (R3).	107
Figura 22	– Concentrações de glicose afluente e efluente dos reatores versus a eficiência de remoção.	110
Figura 23	– Volume de metano ao longo da partida e operação dos reatores R1, R2 e R3 (etapas I a VIII).	114
Figura 24	– pH na manipueira afluente (Af) e efluente (Ef) dos reatores ao longo da partida e operação dos reatores R1, R2 e R3.	119

Figura 25	– (a) Alcalinidade total (AT) e (b) alcalinidade bicarbonato (AB) da manipueira afluente e dos efluentes ao longo da partida e operação do R1.	121
Figura 26	– (a) Alcalinidade total (AT) e (b) alcalinidade bicarbonato (AB) da manipueira afluente e dos efluentes ao longo da partida e operação do R2.	122
Figura 27	– (a) Alcalinidade total (AT) e (b) alcalinidade bicarbonato (AB) da manipueira afluente e dos efluentes ao longo da partida e operação do R3.	123
Figura 28	– Variação do AGV da manipueira afluente e do efluente ao longo da partida e operação do R1.	126
Figura 29	– Variação do AGV da manipueira afluente e do efluente ao longo da partida e operação do R2.	127
Figura 30	– Variação do AGV da manipueira afluente e do efluente ao longo da partida e operação do R3.	127
Figura 31	– Relação AGV/AT nos efluentes dos reatores durante a partida e operação dos reatores R1, R2 e R3.	129
Figura 32	– Valores médios da relação AGV/AT e da eficiência de remoção de DQO.	134
Figura 33	– Valores médios da eficiência de remoção de ST e STV.	136
Figura 34	– Visualização do inóculo utilizado na partida dos reatores com presença de micro-organismos na forma de cocos (1), filamentosas (2) e bacilos curtos ovalados (3).	143
Figura 35	– Micrografias em MEV do lodo nos reatores ao fim do período da partida com detalhes para bacilos de extremidades arredondadas (1), bacilo curvos em forma de vírgula morfologicamente similar a <i>Desulfovibrio sp</i> (2a), bacilo curvo (2) e cocos (3), bacilo longo de	143
Figura 36	– Micrografias de amostras de lodo do reator na etapa V, mostrando espécies similares a acetogênicos provavelmente <i>Syntrophobacter</i> (retângulos), metanogênicos indicando <i>Methanosarcinas</i> (círculos) e hidrogenotróficos provavelmente <i>Methanobacterium</i> (bacilos curtos ou bastonetes).	144
Figura 37	– Micrografias de amostras de lodo do reator na etapa VI, mostrando espécies similares a acetogênicos provavelmente, <i>Methanospirillum sp</i> (círculo) e <i>Methanobrevibacter smithii</i> (elipse); bastonetes longos (quadrado aparado) sugerindo ser <i>Methanobacterium</i> ; e hastes provavelmente <i>Syntrophobacter sp</i> (retângulos).	145
Figura 38	– Micrografias de amostras de lodo do reator na etapa VII, mostrando bacilos longos e curtos (setas em a e b); Filamentos (quadrado) e cocos (círculos); <i>diplococos</i> em cadeia provavelmente <i>Streptococcus</i> (elipse), baseado em Mussati <i>et al.</i> (2005).	146
Figura 39	– Micrografias de amostras de lodo do reator na condição operacional VIII, bacilos curtos ou bastonetes semelhantes a <i>Methanobacterium</i> , bacilos curvos (seta 1), bacilo curvos em forma de vírgula morfologicamente similar a <i>Desulfovibrio sp</i> (seta 2); hastes ou bacilos longos (elipse), e cocos (círculos) conforme Mussati <i>et al.</i> (2005).	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área da seção transversal do reator
AB	Alcalinidade a bicarbonato
ACP	Análise de componentes principais
Af	Afluente
AGV	Ácidos graxos voláteis
AI	Alcalinidade intermediária
AL	Alcalinidade
AME	Atividade metanogênica específica
ANOVA	Análise de variância
AP	Alcalinidade parcial
APHA	American Public Health Association
AT	Alcalinidade total
AV	Ácidos voláteis
AVT	Acidez volátil total
BGM	Banco de Germoplasma da Mandioca, EMBRAPA Cruz das Almas
CHV	Carga hidráulica volumétrica
CN	Cianeto total
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COV	Carga orgânica volumétrica
CP1	Componente principal 1
CP2	Componente principal 2
CV	Coeficiente de variação
d	Dia
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DBO ₅	Demanda biológica de oxigênio ao 5º dia
DBO _F	Demanda biológica de oxigênio filtrada
DBO _T	Demanda biológica de oxigênio total
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO _{AGV}	Demanda química de oxigênio correspondente ao AGV
DQO _{biom}	Massa de DQO convertida em novas células

DQO_{rem}	Massa de DQO removida
DQO_{CH_4}	Massa de DQO convertida em metano
DQO_F	Demanda química de oxigênio filtrada ou centrifugada
$DQO_{F\;Af}$	Demanda química de oxigênio filtrada afluente
$DQO_{F\;Ef}$	Demanda química de oxigênio filtrada efluente
$DQO_{F\;Efluente}$	Demanda química de oxigênio correspondente ao AGV (DQO_{AGV})
DQO_T	Demanda química de oxigênio total
Ef	Efluente
ER	Eficiência de remoção
f	Fator de conversão estequiométrico
GLP	Gás liquefeito do petróleo
h	Hora
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K	Coeficiente Cinético de decaimento do substrato (d^{-1})
K_{DQO}	DQO correspondente a um mol de CH_4
LSPA	Levantamento Sistemático da Produção Agrícola
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NT	Nitrogênio total
OD	Oxigênio dissolvido
P	Pressão atmosférica local
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
pH	Potencial hidrogeniônico
PT	Fósforo Total
PVC	Policloreto de vinila
Q	Vazão
R	Constante dos gases
R1	Reator 1
R2	Reator 2
R3	Reator 3
RAC	Reator anaeróbio compartimentado
RACOV	Reator anaeróbio compartimentado vertical
RBS	Reatores de batelada sequencial
R_{CH_4}	Rendimento de metano

S	Concentração do substrato efluente
S_o	Concentração de substrato afluente
SSed	Sólidos sedimentáveis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
t	Tempo
T	Temperatura
T_{CH_4}	Taxa de produção de metano
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TSM	Trópico Semiárido, código da EMBRAPA Semiárido para <i>Manihot esculenta</i> Cranz
UASB	Upflow anaerobic sludge Blanket
UNIVASF	Universidade Federal do Vale do São Francisco
v	Velocidade ascensional de fluxo
V	Volume total do reator
$V_{Biogás}$	Volume de biogás
V_{CH_4}	Volume de metano teórico
$V_{CH_4}^*$	Volume de metano obtido de 75% do volume de biogás
V_{CH_4}	Volume de metano efetivamente produzido e medido
Y_{obs}	Coeficiente de produção de sólidos no sistema

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	A MANDIOCA: CULTURA E ECONOMIA	20
2.1.1	Processamento da raiz da mandioca e seus subprodutos	22
2.1.2	Caracterização de manipueiras e destinação	23
2.1.3	Biodegradabilidade e tratamentos usuais da manipueira	27
2.2	DIGESTÃO ANAERÓBIA	28
2.2.1	Principais parâmetros que influenciam processo da digestão anaeróbia	31
2.2.2	Atividade metanogênica específica	35
2.3	BIOGÁS	36
2.3.1	Caracterização	36
2.3.2	Poder calorífico do biogás	37
2.3.3	Biogás de manipueira	38
2.4	REATORES PARA O TRATAMENTO ANAERÓBIO	39
2.4.1	Reatores UASB: princípios e parâmetros hidráulicos da operação	40
2.4.2	Processo de partida de reatores anaeróbios	41
2.4.3	Tipos de biomassa utilizados em digestão anaeróbia	42
2.4.4	Agentes alcalinizantes utilizados em reatores anaeróbios	44
2.4.5	Reatores UASB tratando manipueira	45
2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
2.6	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	52
3	METODOLOGIA	54
3.1.	MÉTODOS ANALÍTICOS	54
3.1.1	Quantificação de metano	55
3.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	56
3.1.3	Análises estatísticas	56
3.2	FASE I: ESTUDOS PRELIMINARES DA MANIPUEIRA	57
3.2.1	Coleta e caracterização da manipueira	57
3.2.2	Ensaio de degradabilidade natural da manipueira	58
3.3	FASE II: BIODEGRADABILIDADE COM DIFERENTES INÓCULOS	58
3.3.1	Ensaios de atividade metanogênica específica dos inóculos	58
3.3.2	Ensaios de biodegradabilidade da manipueira com diferentes inóculos	60
3.3.3	Parâmetros utilizados na avaliação de desempenho da biodegradabilidade	62
3.3.3.1	Eficiência de remoção da matéria orgânica	62
3.3.3.2	Coeficiente cinético de consumo de matéria orgânica	63
3.3.3.3	Volume teórico de metano	64
3.3.3.4	Rendimento de metano em relação ao metano teórico	65
3.3.3.5	Taxa de produção de metano	65

3.3.3.6	<i>Taxa de produção de metano teórico</i>	66
3.3.3.7	<i>Balanço de demanda química de oxigênio</i>	66
3.3.3.8	<i>Carga orgânica volumétrica</i>	67
3.3.3.9	<i>Cálculos do potencial energético gerado pelo metano</i>	68
3.3.4	Efeito da temperatura de incubação na atividade microbiana ruminal	68
3.4	FASE III: DIGESTÃO ANAERÓBIA DA MANIPUEIRA EM REATORES UASB	68
3.4.1	Reatores contínuos em escala de bancada	69
3.4.2	Substrato utilizado: manipueira	69
3.4.3	Procedimento experimental da fase III: partida e operação dos reatores	71
3.4.3.1	<i>Inoculação dos reatores e aclimatação da população microbiana</i>	71
3.4.3.2	<i>Condições de operação dos reatores</i>	72
3.4.3.3	<i>Controle operacional e avaliação de desempenho dos reatores</i>	74
4	RESULTADOS	75
4.1	FASE I: ESTUDOS PRELIMINARES DA MANIPUEIRA	75
4.1.1	Variedades da mandioca em Pernambuco, Bahia e Piauí	75
4.1.2	Caracterização e prospecção da biodegradabilidade das manipueiras	77
4.1.3	Análise dos componentes principais	83
4.1.4	Ensaios de degradabilidade natural	86
4.2	FASE II: BIODEGRADABILIDADE COM DIFERENTES INÓCULOS	89
4.2.1	Teste da atividade metanogênica específica	89
4.2.2	Ensaios de biodegradabilidade com diferentes inóculos	91
4.2.2.1	<i>Parâmetros de controle operacionais</i>	91
4.2.2.2	<i>Remoção de matéria orgânica expressa em demanda química de oxigênio</i>	93
4.2.2.3	<i>Coeficiente cinético de decaimento da demanda química de oxigênio</i>	94
4.2.2.4	<i>Volume de biogás</i>	96
4.2.2.5	<i>Balanço de demanda química de oxigênio</i>	100
4.2.3	Efeito da temperatura de incubação na atividade microbiana ruminal	101
4.2.3.1	<i>Avaliação do pH, alcalinidade bicarbonato e ácidos graxos voláteis</i>	101
4.2.3.2	<i>Remoção de compostos orgânicos biodegradáveis</i>	101
4.2.3.3	<i>Volume de Metano</i>	102
4.3	FASE III: DIGESTÃO ANAERÓBIA DA MANIPUEIRA EM REATOR UASB	103
4.3.1	Caracterização da manipueira	103
4.3.2	Avaliação da partida dos reatores	104
4.3.2.1	<i>Eficiência de remoção de matéria orgânica expressa em demanda química de oxigênio na partida e operação dos reatores</i>	105
4.3.2.2	<i>Produção de metano durante a partida e operação dos reatores</i>	112
4.3.2.3	<i>Variações do pH</i>	118
4.3.2.4	<i>Variação da alcalinidade total e alcalinidade a bicarbonato</i>	120
4.3.2.5	<i>Variação de ácidos graxos voláteis e AGV/AT</i>	125

4.3.2.6	<i>Sólidos totais</i>	136
4.3.2.7	<i>Nitrogênio amoniacial, nitrogênio total e fósforo</i>	137
4.3.2.8	<i>Remoção de cianeto</i>	140
4.3.2.9	<i>Potencial energético gerado pelo metano</i>	141
4.3.2.10	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	142
5	CONCLUSÕES	150
6	SUGESTÕES E PERSPECTIVAS	152
	REFERÊNCIAS	
	APÊNDICES	153

1 INTRODUÇÃO

O Semiárido brasileiro tem como algumas das principais atividades econômicas, a cultura da mandioca. Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2014) apontam para uma produção de 23,9 milhões de toneladas de mandioca no Brasil e de 10,4 milhões de toneladas no Nordeste representando 43,51% da produção nacional.

Na produção de farinha ou na extração da fécula, são gerados efluentes líquidos, comumente chamados de manipueira (AVANCINI *et al.*, 2007). Apresenta potencial de aproveitamento seja como fonte de bioenergia ou como fertilizante (SARAIVA *et al.*, 2007; MARINI, MARINHO, 2011) devido a sua concentração de matéria orgânica e nutrientes, justamente características que segundo Rebouças *et al.* (2015) lhe conferem elevada capacidade poluente.

Segundo Magalhães *et al.* (2013), na maioria das vezes, a manipueira é descartada no meio ambiente de forma indiscriminada constituindo em sério problema ambiental, como a eutrofização dos corpos d'água (WOSIACKI; CEREDA, 2002; ARIMORO *et al.*, 2008). A sua disposição no solo prejudica o equilíbrio entre macro e micronutrientes, altera o pH e aumenta a salinidade (OSUNBITAN, 2012; DUARTE *et al.*, 2013; IZONFUO *et al.*, 2013).

Sua composição é função de peculiaridades como a qualidade da raiz, a variedade da mandioca, o manejo adotado no cultivo, se oriunda de casa de farinha ou de fecularia e o tipo de operação da agroindústria, se artesanal ou mecanizada, estando as duas últimas associadas também ao volume de manipueira gerado (KUNZLER *et al.*, 2013). Tais fatos a tornam um efluente de difícil padronização de características e de quantificação de volume produzido.

Estudos de caracterização da manipueira gerada em casas de farinha e/ou fecularias, associados a estas peculiaridades ainda são escassos e os dados encontrados na literatura apresentaram algumas poucas variáveis físico-químicas, predominando a demanda química de oxigênio (DQO), os sólidos totais (ST), e o cianeto. Em relação a este último parâmetro o foco é a utilização como nematicidas e biofertilizante (NASU *et al.*, 2010; DUARTE *et.al.*, 2012) enquanto a DQO e os ST é o tratamento (SUN *et al.*, 2012; KUCZMAN *et al.*, 2014).

Pesquisas demonstraram que processos biológicos de tratamento, como a digestão anaeróbia é uma alternativa que vem sendo estudada principalmente pela possibilidade de gerar produtos de alto valor econômico e ambiental como a energia advinda do biogás, associada à redução da poluição (SUN *et al.* 2012; LU *et al.*, 2015; PESSUTI *et al.*, 2015;

GHIMIRE *et al.*, 2015), sendo uma opção promissora a agregação de valores ao agronegócio do beneficiamento da mandioca, bem como a possibilidade de substituição da lenha utilizada nos fornos de torrefação da farinha, pela energia obtida na queima do biogás.

A maior parte dos estudos avaliados de tratamento utilizaram manipueiras oriundas de fecularias com menores concentrações de matéria orgânica que as farinheiras, em sistemas anaeróbios como filtros anaeróbios com separação física das fases (BARANA, 2000; KARAMAJ *et al.* 2006; SILVA, 2009), reatores com enchimento (COLIN *et al.*, 2007; RAJASIMMAN, KARTHIKEJAN, 2007; WATTHIER, 2011; KUCZMAN *et al.*, 2014), reatores compartimentados (FERRAZ *et al.*, 2009) e reatores anaeróbios de manta de lodo, *upflow anaerobic sludge blanket* (UASB) modificados (SUN *et al.*, 2012), utilizando como inóculo lodo anaeróbio de reatores e tempos de detenção hidráulica maiores que 2 dias.

Dos reatores acima citados os reatores UASB destacam-se por sua simplicidade operacional, sendo uma tecnologia largamente aplicada a tratamento de efluentes industriais, domésticos e agropecuários com baixa e alta concentração de matéria orgânica, e com baixos tempos de detenção hidráulica (VAN HAANDEL e LETINGA 1994; MU e YU HQ, 2006; MU *et al.*, 2006; MAHMOUD, 2008), apresentando-se como uma alternativa viável, sustentabilidade e de fácil aplicação no Semiárido, cujos produtores rurais geralmente não dispõem de infraestrutura em suas propriedades.

A manipueira é um efluente de rápida acidificação em função de ser composta em sua maior parte de carboidratos, que ao sofrerem hidrólise resultam em glicose, frutose e galactose, e estes, por sua vez, podem ser fermentados rapidamente, alterando o pH e elevando a concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) no processo (FORESTI *et al.*, 1999), levando ao desequilíbrio do processo e a menores rendimentos de metano, por afetarem a comunidade microbiana (AQUINO *et al.*, 2007). Tais fatos, associados à inibição da metanogênese por íons como cianeto ou a amônia, justificam a necessidade de estudos que abordem estas limitações, sobretudo com a manipueira.

Neste trabalho foi investigada a biodegradabilidade anaeróbia da manipueira oriunda do processamento da mandioca em casas de farinha na região Submédio do Vale do São Francisco, sendo para tanto, estabelecidos os seguintes objetivos específicos: caracterizar a manipueira oriunda da agroindústria de produção de farinha do ponto de vista físico-químico, de nutrientes, e de toxicidade; avaliar a influência de diferentes inóculos e de diferentes concentrações na biodegradabilidade anaeróbia da manipueira comparando-os com a biodegradabilidade anaeróbia do lodo de esgoto sanitário; avaliar a possibilidade do

tratamento da manipueira de farinheira em reatores UASB, em termos de remoção de matéria orgânica e produção de metano; avaliar a morfologia microbiana mais comumente observada nos reatores, por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MANDIOCA: CULTURA E ECONOMIA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma planta da família das Euforbiáceas, espécie originária da América, cuja cultura objetiva atender ao mercado hortícola e às indústrias de transformação, a partir de suas raízes (DÓSEA *et al.*, 2009) (Figura 1).



Figura 1 - Plantação de mandioca em Casa Nova, BA.
Fonte: Autor (2013).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2013 o Brasil ficou em quarto lugar como maior produtor mundial de mandioca, o equivalente a 8,3% do total produzido no mundo. A área total plantada com mandioca no Brasil, em 2014, foi de 2,3 milhões de hectares, com produção de 21,2 milhões de toneladas.

As Regiões Norte e Nordeste destacaram-se como principais produtoras, com os Estados do Pará e Bahia com uma produção anual de 4,8 e 2,1 milhões de toneladas de mandioca (CONAB, 2015), respectivamente, representando cerca de 30% da produção nacional.

De acordo com o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) de janeiro de 2015, elaborado pelo IBGE (2014), a produção nacional de mandioca deve crescer 3,9% em relação a 2014, havendo aumento nas estimativas de produção nas Regiões Norte (2,4%), Sul (4,7%) e Nordeste (10,6%). Os dados apontam para uma produção de 23,9 milhões de toneladas de mandioca no Brasil e de 10,4 milhões de toneladas no Nordeste representando 43,51% da produção nacional.

De acordo com Modesto Júnior e Alves (2013), o agronegócio de mandioca, no Brasil, garante uma receita bruta de 2,5 bilhões de dólares e 1 milhão de empregos diretos. Entre os produtos 33,9% corresponde à alimentação humana; 50,2% à alimentação animal; 5,7% à outros usos e 0,2% à exportação, havendo uma perda de 10%; sendo que 95% das propriedades derivam das bases familiares.

A raiz da mandioca é utilizada como alimento, sendo uma importante fonte de carboidratos sendo também utilizada como matéria prima para produção de farinha e fécula. No entanto, esta cultura tem a peculiaridade de acumular dois glicosídeos cianogênicos, a linamarina e lotaustralina (em proporções de aproximadamente 93:7) que são capazes de gerar ácido cianídrico (HCN). Após ruptura da estrutura celular da raiz (hidrólise) tais glicosídeos entram em contato com as enzimas presentes (linamarase) degradando estes compostos e liberando o ácido cianídrico (HCN), que é o princípio tóxico da mandioca (CAGNON *et al.*, 2002).

Segundo Oluwole *et al.* (2007) raízes de mandiocas com alto teor de glicosídeo tem sabor desagradável sendo por isso, chamadas de amargas ou bravas, e aquelas que apresentam baixos teores de glicosídeos cianogênicos tem sabor adocicado sendo então chamadas doces ou mansas.

Mkumbira *et al.* (2003) observaram que o sabor amargo é perceptível quando as concentrações de glicosídeos são maiores que 0,1 g HCN.kg⁻¹ de raiz fresca sem casca. No entanto a literaturas que utilizam o valor de 0,050 g HCN.kg⁻¹ de raiz (CAGNON *et al.*, 2002).

Assim, em função do teor de HCN apresentado na raiz, as mandiocas podem ser classificadas quanto à toxicidade como mansa: menos de 0,050 g HCN.kg⁻¹ de raiz fresca sem casca; moderadamente venenosa ou moderadamente brava: 0,050 a 0,100 g HCN.kg⁻¹ de raiz fresca sem casca; venenosa ou brava: acima de 0,100 g HCN.kg⁻¹ de raiz fresca sem casca ou brava (CAGNON *et al.*, 2002; MAGALHÃES *et al.*, 2009).

Fialho e Vieira (2011) afirmam que a única forma segura de distinguir as variedades mansas e bravas é a análise do teor de ácido cianídrico (HCN) na polpa das raízes e que não é possível identificar as variedades de mandioca brava e mansa pelo aspecto exterior da planta, uma vez que não se conhece ainda característica externa que se correlacione com o teor de ácido cianídrico.

2.1.1 Processamento da raiz da mandioca e seus subprodutos

A raiz da mandioca, comumente chamada de mandioca, utilizada para o fins industriais é processada para a produção de farinha e para a extração da fécula. As estruturas produtivas que processam a mandioca para a produção de farinha levam o nome de casas de farinha e as estruturas destinadas a produção de fécula são chamadas de fecularias.

No Nordeste, as casas de farinha utilizam métodos artesanais ou métodos mecanizados. Geralmente, essas casas de farinha funcionam de modo intermitente, de acordo com a produção da mandioca sendo comum em ambos os processos o uso de fornos à lenha para a torrefação da farinha (SILVA, 2009).

De acordo com Santos *et al.* (2010), essas pequenas agroindústrias desempenham um papel fundamental para o desenvolvimento do país, pois ao gerar renda, propiciam a permanência dos indivíduos em sua terra natal, reduzindo o êxodo para grandes cidades. As casas de farinha já fazem parte da cultura dos nordestinos e é esta representativa atividade, um dos fatores que garantem a sobrevivência de moradores da zona rural. Os mesmos autores, analisando o impacto das casas de farinha na vida socioeconômica dos beneficiadores do bairro Campinhos em Vitória da Conquista (Bahia) constataram que 93% dos trabalhadores de um universo de 15 casas de farinha do bairro, tem a atividade como sua única fonte de renda.

Em geral, o beneficiamento da mandioca considera, segundo Ohimain *et al.* (2013), as seguintes etapas:

1. Colheita e recepção das raízes – As raízes são colhidas com 16 à 20 meses após a plantação e transportadas para o local de beneficiamento, sendo armazenadas de forma a evitar o apodrecimento e/ou fermentação das raízes, geralmente em locais cobertos e arejados.

2. Limpeza e descascamento – A limpeza consiste em retirar a terra aderida a casca. O descascamento é feito com o objetivo de eliminar as fibras presentes nas cascas, as substâncias tânicas, que escurecem a farinha, e parte do ácido cianídrico que se concentra em maior proporção nas entrecascas. O descascamento pode ser feito de forma manual, com o auxílio de uma faca afiada e/ou ralador, ou de forma mecanizada, utilizando-se do descascador cilíndrico ou em forma de parafuso.

3. Lavagem - Após o descascamento é necessário fazer uma segunda limpeza das raízes, essa por sua vez com água, objetiva retirar as impurezas a elas agregadas durante a fase anterior.

4. Trituração – Essa fase do processamento é composta de uma sequência de raladores ou trituradores mecânicos, que irão transformar as raízes em uma massa. Isso ocorre através do rompimento das células das raízes, liberando os grânulos de amido e permitindo a homogeneização da farinha.

5. Prensagem – Destina-se a reduzir a umidade da massa, possibilitando uma torração sem formação excessiva de grumos, e também a eliminar o ácido cianídrico.

6. Peneiramento – Ao ser retirada da prensa, por ter sido submetida a fortíssima compressão, a massa encontra-se muito compactada precisando ser esfarelada e, em seguida, peneirada. Nessa fase, o objetivo é retirar toda a matéria fibrosa e impurezas (crueira/torrões).

7. Torrefação – A massa é levada ao forno para secagem, o que elimina a fração restante de manipueira que dá à farinha um sabor amargo que somente será eliminado na torrefação. Esse processo pode ser realizado pelo forneiro, ou farinheiro, com o auxílio de um rodo de madeira ou pelos fornos com mexedor elétrico, ambos movimentam a massa no tacho de torração até a secagem final.

8. Esfriamento e ensacamento – Após a retirada do forno a farinha é resfriada e ensacada, geralmente, em saco plástico ou de papel kraft de 50 kg, 0,5 e 1,0 kg.

Durante as etapas da produção da farinha de mandioca, são gerados resíduos sólidos (folha e ramas, casca e raspas, crueira e descartes) e líquidos (água de lavagem e manipueira), além de emissões atmosféricas (poeira, fumaça e gases atmosféricos) geradas pela queima da lenha.

A água de lavagem é gerada durante os processos de limpeza das raízes. Isso ocorre tanto na limpeza do tubérculo, após chegar do campo, quanto durante a lavagem da raiz para ser encaminhada para o processo de trituração. No primeiro caso, esse efluente líquido é composto, principalmente, de água e resíduos de solo do campo, que permanecem aderidos à raiz, e materiais particulados. Já no segundo caso, tem sua composição semelhante a própria manipueira, no entanto, com menor potencial poluidor.

2.1.2 Caracterização de manipueiras e destinação

A manipueira é um efluente líquido de coloração amarelada, gerado durante o processamento da mandioca propriamente dito, mais especificamente durante a etapa de prensagem da massa ralada (Figura 2) com baixos valores de pH, elevadas concentrações de carboidratos, de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO) e de cianeto (AVANCINI *et al*, 2007).



Figura 2 – Trituração (a) e prensagem da mandioca (b).
Fonte: Autor, 2013.

O tipo de operação da agroindústria, se artesanal ou mecanizada define a quantidade de manipueira gerada bem como influencia sua composição, sendo esta também, função da qualidade da raiz e da cultivar da mandioca (CEREDA, 2002).

Tendo em vista que no processo de extração da fécula, a massa de mandioca ralada é lavada exaustivamente para extração do amido, uma tonelada de mandioca processada em uma casa de farinha gera em média 300 litros de manipueira por dia, enquanto que nas fecularias a média é de 600 litros (CEREDA, 2002; INOUE *et al.*, 2010).

Quando originada de casas de farinha a DQO situa-se geralmente entre 20 g L^{-1} e 100 g L^{-1} (LAMAISON, 2009). Já a DQO da manipueira de fecularia é reduzida devido a diluição com água de processo ficando em torno de 6 a 15 g L^{-1} (KUCZMAN, *et al.*, 2007).

Considerando que na trituração ou ralagem da raiz no processo de produção de farinha ou fécula o tecido vegetal é dilacerado, liberando o cianeto da raiz da mandioca, a quantificação de cianeto na manipueira pode ser uma forma de correlacionar a variedade da mandioca, quando não se tenha esta informação (CEREDA, 2002).

Entretanto, para se correlacionar o teor de cianeto na manipueira com a variedade da mandioca que foi processada há de observar questões relacionadas ao processamento da raiz, pois como já mencionado, influenciam na liberação dos glicosídeos e consequentemente nas concentrações de cianeto presentes na manipueira. Em geral, as concentrações de cianeto na

manipueira encontradas na literatura são da ordem de 0,01 – 0,27 g L⁻¹ (ADEYEMO, 2005) podendo chegar a 0,4 g L⁻¹ (SILVA, 2009) ou 0,68 g L⁻¹ (SANTOS, 2013).

Seja em casas de farinha ou em fecularias, no Brasil e em outros países, a destinação comum da manipueira é a disposição em tanques escavados no solo, ou uso como nematicidas e inseticidas devido ao cianeto (NASU *et al.*, 2010; MARQUES, 2009) sendo também utilizada como biofertilizante devido à sua composição em nutrientes como o potássio, nitrogênio e fósforo além de micronutrientes (INOUE *et al.*, 2011; MAGALHÃES *et al.*, 2014).

Em ambos os casos antes do uso, manejos adequados são necessários, visto que a descarga da manipueira no solo leva a efeitos adversos ao meio ambiente e a biodiversidade, pois podem causar alterações dos atributos físicos e químicos do solo, a salinização e a percolação alcançando lençóis freáticos (DUARTE *et al.*, 2013; PATRICK e EGWUONWU, 2011). Por sua vez, nos corpos hídricos, leva a déficits de oxigênio, toxicidade devido ao cianeto (OKUNADE; ADEKALU, 2013) e aumento de nutrientes que contribuem para a eutrofização dos mesmos (CARVALHO *et al.*, 2005; ARIMORO *et al.*, 2008).

Diversos processos de tratamento de efluentes podem ser aplicados à manipueira seja para estabilização da matéria orgânica, e/ou redução da carga tóxica, associados a produção de energia (UBALUA, 2007; OMOTOSHO; SANGODOYIN, 2013), no entanto essa a prática ainda é muito incipiente no Brasil.

Segundo Pastore *et al.* (2011) na maioria das indústrias, a manipueira tem como destino lagoas de estabilização, onde permanece depositada sob ação de agentes naturais, tais como foto decomposição, precipitação e atividade microbiana local, sem haver qualquer tratamento adicional no sentido da otimização do processo para o aproveitamento deste efluente para a produção de outros produtos de maior valor agregado, tais como o próprio uso como fertilizante ou a produção de energia.

A composição da manipueira gerada em casas de farinha e em fecularias obtidas por diversos estudos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição da manipueira oriunda de casas de farinha e de fecularias.

	pH	DQO (g L ⁻¹)	DBO ₅ (g L ⁻¹)	AT ⁽¹⁾	AGV ⁽²⁾	NT ⁽³⁾ (g L ⁻¹)	PT ⁽⁴⁾ (g L ⁻¹)	ST ⁽⁵⁾ (g L ⁻¹)	CN ⁽⁶⁾ (g L ⁻¹)
Casas de Farinha									
Ribas e Barana (2003)	5,6	130	n.a. ⁽⁷⁾	2,88	3,41	2,24	0,6	72	0,14
Aprile <i>et al.</i> (2004)	4,0	95	40	n.a.	n.a.	1,58	0,11	85	n.a.
Limons (2008)	5,0	32	n.a.	0,02	0,80	0,35	0,41	6	n.a.
Silva (2009)	4,6	65	n.a.	3,41	n.a.	1,73	0,70	58	n.a.
Araújo <i>et al.</i> (2012)	4,5	141	n.a.	1,62	0,01	2,05	0,27	n.a.	n.a.
Santos (2013)	4,3	194	8	n.a.	n.a.	n.a.	0,37	n.a.	0,68
Faixa*	4,0 – 5,6	32 – 194	8 – 40	0,02 – 3,41	0,01 – 3,41	0,35 – 2,24	0,11 – 0,70	6 – 85	0,14 – 0,68
Fecularia									
Mélo <i>et al.</i> (2005)	4,3	16	8,8	n.a.	n.a.	0,23	0,31	11,91	0,008
Campos <i>et al.</i> (2006)	4,3	9,5	4	n.a.	n.a.	0,05	0,02	4,90	n.a.
Kuczman <i>et al.</i> (2007)	6,6	14	12	n.a.	n.a.	0,36	0,04	6,98	0,013
Cardoso <i>et al.</i> (2009)	n.a.	8	6	n.a.	n.a.	0,17	0,04	6,02	< 0,05
Sun <i>et al.</i> (2012)	4,9	11	n.a.	n.a.	n.a.	0,53	0,09	n.a.	0,002
Thanwised <i>et al.</i> (2012)	4,5	16	8	n.a.	0,07	n.a.	n.a.	14,34	n.a.
Lied (2012)	4,8	2	2	n.a.	n.a.	0,17	0,09	7,67	0,023
Zempulski <i>et al.</i> (2014)	5,7	10	n.a.	0,21	n.a.	0,07	0,02	n.a.	n.a.
Faixa da literatura	4,3 – 6,6	2 – 16	2 – 12	0,21	0,07	0,07 – 0,53	0,02 – 0,09	6,98 – 14,34	0,002 – 0,023

*Em relação a literatura pesquisada neste trabalho; ⁽¹⁾ Alcalinidade total (g CaCO₃.L⁻¹); ⁽²⁾ Ácidos graxos voláteis em g ácido acético por litro (g H. Ac L⁻¹); ⁽³⁾ Nitrogênio total; ⁽⁴⁾ Fósforo total; ⁽⁵⁾ Sólidos totais

⁽⁶⁾ Cianeto total; ⁽⁷⁾ Não analisado

2.1.3 Biodegradabilidade e tratamentos usuais da manipueira

A biodegradabilidade de um efluente pode ser definida como a capacidade de ser quimicamente transformado pela ação de enzimas biológicas ou micro-organismos em produtos que, por sua vez, sejam passíveis de serem biodegradados (OLIVER, 2008).

A magnitude da relação entre a DQO e a DBO_5 pode fornecer indicações sobre a biodegradabilidade de um efluente e do método de tratamento a ser utilizado. Quanto menor o valor da relação, maior a biodegradabilidade e a indicação para aplicação de tratamentos biológicos. Conforme disposto na Tabela 2 (VON SPERLING, 2005), um efluente que apresente um valor da razão de $\text{DQO}/\text{DBO}_5 \leq 2,5$, por exemplo, possui elevada concentração de material orgânico biodegradável e consequentemente características adequadas para tratamentos biológicos.

Tabela 2 - Biodegradabilidade e tratabilidade em função da magnitude da relação DQO/DBO_5 .

Relação DQO/DBO_5	Efeito
DQO/DBO_5 baixa ($\leq 2,5$)	<ul style="list-style-type: none"> - fração biodegradável é elevada - indicação para tratamento biológico
DQO/DBO_5 intermediária (entre 2,5 e 3,5)	<ul style="list-style-type: none"> - fração biodegradável não é elevada - indicação de estudos de tratabilidade para verificar viabilidade do tratamento biológico
DQO/DBO_5 alta ($>$ cerca de 3,5 ou 4,0)	<ul style="list-style-type: none"> - fração inerte (não biodegradável) é elevada - possível indicação para tratamento físico-químico

Fonte: Von Sperling (2005).

Os valores da relação DQO/DBO_5 para estudos com a manipueira, e o respectivo tratamento aplicado encontram-se na Tabela 3, observando-se que em sua maioria são aplicados processos biológicos.

Ubalua (2007) cita que muitos tratamentos biológicos de águas residuais praticados por fábricas de fécula na Tailândia, Brasil, Vietnã e Kerala na Índia baseiam-se em processos biológicos simples do tipo lagoas de estabilização, mas que reatores anaeróbios têm sido usados devido aos avanços na tecnologia de tratamento e conhecimento do controle do processo microbiano que levaram ao desenvolvimento de processos de alta taxa, bem como a possibilidade de geração de energia.

Tabela 3 – Valores da relação DQO/DBO₅ obtidos na literatura e tratamentos aplicados a manipueira.

Referência	DQO/DBO ₅			Tratamento aplicado à manipueira
	≤ 2,5	2,5 - 3,5	> 3,5	
Mai (2006)	x			Reatores UASB
Colin <i>et al.</i> (2007)		x		Filtro horizontal com suporte de bambu
Rajasimman e Karthikejan (2007)	x			Reatores anaeróbios de leito fluidizado
Setyawaty <i>et al.</i> (2011)			x	Lagoas anaeróbias
Pinto e Cabelo (2011)	x			Reatores UASB
Lied (2012)	x			Físico químico com coagulação e floculação
Sun <i>et al.</i> (2012)	x			Reatores UASB
Omotosh o e Sangodoyin (2013)	Adsorção com carvão ativado
Suhartini <i>et al.</i> (2013)			x	Físico-químico com coagulação e floculação
Amorim <i>et al.</i> (2014)	x			Reatores anaeróbios de leito fluidificado
..Não analisado				

2.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

É um processo fermentativo que envolve a degradação e estabilização da matéria orgânica, pela ação bioquímica de micro-organismos, levando à formação de metano, dióxido de carbono, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas (METCALF; EDDY, 2003).

Pode ser dividida em várias rotas metabólicas, ocorrendo devido a atuação de grupos de micro-organismos procarióticos anaeróbios, facultativos e obrigatórios, sendo os processos metabólicos constituídos da respiração anaeróbia e da fermentação. Quatro fases principais compõem o processo global de conversão da matéria orgânica: hidrólise, fermentação ácida ou acidogênese, fermentação acetogênica ou acetogênese e metanogênese (Figura 3) (METCALF; EDDY, 2003; SANT'ANNA Jr., 2010).

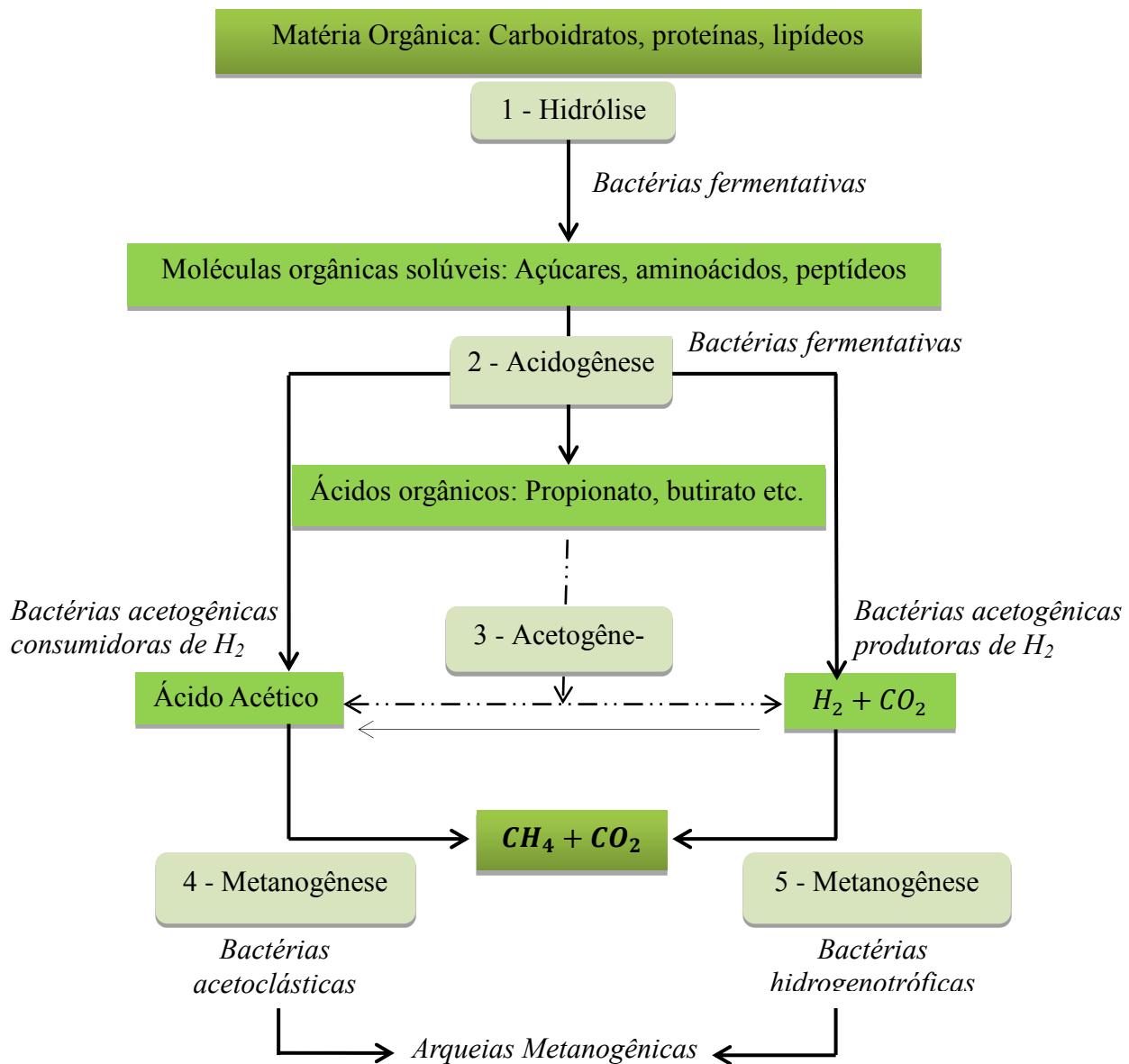


Figura 3 – Sequência de processos e grupos microbianos da digestão anaeróbia.
Fonte: Adaptado de METCALF; EDDY (2003) e Chernicharo (2007).

Na hidrólise, substâncias e materiais orgânicos complexos de alta massa molar (proteínas, polissacarídeos, lipídeos, ácidos nucléicos) e material orgânico presente na forma particulada, são transformados em substâncias de menor massa molecular (açúcares, aminoácidos e peptídeos) pela ação de enzimas hidrolíticas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. As proteínas são degradadas resultando em aminoácidos, os carboidratos se transformam em açúcares solúveis e os lipídeos são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa e glicerina. Destacam-se os gêneros de bactérias como *Clostridium*,

Micrococcus, Staphylococcus, Bacteroides, Proteus, Bacillus e Eubacterium (LETTINGA et al., 2001; CHERNICHARO, 2007).

Na segunda fase, fermentação ácida ou acidogênese, os compostos resultantes da etapa de hidrólise (açúcares, aminoácidos e peptídeos) são fermentados, gerando ácidos carboxílicos de cadeia curta, chamados ácidos graxos voláteis (ácidos orgânicos) (fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, capróico), como principal produto além de álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, e de novas células bacterianas.

Como os ácidos orgânicos são o principal produto dos organismos fermentativos, estes são usualmente denominados de bactérias fermentativas acidogênicas, sendo as mais comuns em sistemas de tratamento anaeróbios as dos gêneros *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus* e *Escherichia* (CHERNICHARO, 2007).

Caracterizando a terceira fase, a fermentação acetogênica ou acetogênese, desenvolve-se a conversão dos produtos da acidogênese em compostos com apenas um ou dois átomos de carbono (metanol ou formiato e acetato) com produção de hidrogênio e outros substratos mais simples e apropriado às *Archaeas* metanogênicas. Essa oxidação de compostos orgânicos intermediários é realizada pelas bactérias sintróficas acetogênicas, assim chamadas por depender da atividade de micro-organismos consumidores de hidrogênio. Os gêneros mais conhecidos pertencem ao grupo das *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas* (CHERNICHARO, 2007).

Aproximadamente 60 a 70% da demanda química de oxigênio original se converte em acetato e o restante em hidrogênio. Segundo Van Haandel e Lettinga (1994) em esgotos domésticos e efluentes agroindustriais é possível que ocorra simultaneamente a geração de H₂ e CO₂, porém sempre havendo maior tendência a formação de H₂ do que CO₂.

Na metanogênese, fase final do processo de degradação anaeróbia, os micro-organismos metanogênicos são os responsáveis pela incorporação do carbono originalmente presente na matéria orgânica como constituinte do metano ou do gás carbônico. Tais micro-organismos são classificados como *Archaea*, um grupo reconhecido como distinto das bactérias típicas (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Gerardi (2006) os micro-organismos metanogênicos são morfologicamente variados assumindo diferentes formas como bastonetes ou bacilos, bastonetes curvados,

espirais e cocos e tamanhos variando de 0,1 a 15 µm. Em função de sua fisiologia, são divididos em dois grupos: hidrogenotróficos e acetoclásticos.

Os micro-organismos hidrogenotróficos utilizam o dióxido de carbono, como fonte de carbono e acceptor de elétrons, e o hidrogênio, como fonte de energia para produção de metano. São membros da ordem *Methanobacteriales*, sendo os três principais gêneros desta ordem o *Methanobacterium*, o *Methanobrevibacter* e o *Methanospaera*. Apresentam-se, em geral, sob formato de bacilos curtos, organizando-se, muitas vezes, em pares ou cadeias de até 40 µm de comprimento (GERARDI, 2006).

Os acetoclásticos formam metano e dióxido de carbono a partir do ácido acético ou metanol. Os principais gêneros do grupo dos acetoclásticos são *Methanosarcina* e *Methanosaeta* pertencentes a ordem Methanosarcinales e podem ter o formato de cocos isolados e de filamentos longos e finos, sendo os dois únicos gêneros capazes de converter acetato em metano (GERARDI, 2006).

2.2.1 Principais parâmetros que influenciam o processo da digestão anaeróbia

Considerando que o processo de digestão anaeróbia requer uma interação de micro-organismos fermentativos e metanogênicos, ela é particularmente dependente de um controle rigoroso das condições ambientais. Dentre os principais fatores que podem afetar o processo de digestão estão: a temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade total (AT) e os ácidos graxos voláteis (AGV) e cianeto (CHEN *et al.* 2008). Outros fatores como a transferência de massa, nutrientes, sobrecargas hidráulicas e a atividade metanogênica da biomassa, também podem influenciar o desempenho do processo (CHERNICHARO, 2007).

- Temperatura

A temperatura não apenas influencia as atividades metabólicas da população microbiana, mas também tem um profundo efeito no fator da taxa de transferência de gás. Os requisitos ambientais dos micro-organismos variam com a espécie em função da faixa de temperatura e são classificadas como psicrófilos (12 – 18 °C), mesófilos (25 – 40 °C) ou termófilos (55 – 65 °C) (METCALF; EDDY, 2003).

A maioria dos reatores anaeróbios é projetada na faixa mesófila (CHERNICHARO, 2007; DING, WANG, 2008; RINCÓN *et al.*, 2010; KAPARAJU *et al.*, 2010; GUPTA, 2014), sendo os micro-organismos formadores de metano que predominam em reatores anaeróbios operados em faixa de 30 - 35 °C, os dos gêneros , hidrogenotróficos *Methanobacterium*,

Methanobrevibacter e *Methanospirillum* e dos gêneros acetoclásticos *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (METCALF; EDDY, 2003; GERARDI, 2006).

- Potencial hidrogeniônico

A importância do pH na produção do metano deve-se tanto por seu efeito sobre o processo de digestão anaeróbia como por seu efeito na produção final do metano. Segundo Sant'Anna JR. (2010), ele é afetado pela produção de ácidos orgânicos e pelas relações de equilíbrio do CO₂, justificando assim a necessidade de um controle estreito nos processos.

METCALF; EDDY (2003) afirmaram que muitos micro-organismos não toleram valores de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0. Geralmente o pH ótimo para crescimento bacteriano está entre 6,5 e 7,5. A metanogênese ocorre numa faixa estreita de pH de 6,3 a 7,8 segundo Sant'Anna JR. (2010) e Van Haandel e Letinga (1994). Para Chernicharo (2007), a faixa está entre 6,6 a 7,4, podendo-se conseguir estabilidade na formação do metano numa faixa mais ampla de pH entre 6,0 e 8,0.

O controle do pH objetiva principalmente a eliminação do risco de inibição dos micro-organismos metanogênicos, evitando assim o “azedamento” do conteúdo do reator e consequentemente a diminuição significativa da taxa de produção de metano (VAN HAANDEL; LETINGA, 1994).

- Alcalinidade

A alcalinidade é uma medida que representa a capacidade de neutralização de ácidos e sua interação com os ácidos voláteis, durante a digestão anaeróbia, fundamenta-se capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados no processo e também em tamponar o pH, no caso de acumulação de ácidos voláteis (SANT'ANNA JR., 2010; CHERNICHARO, 2007).

Dessa forma a alcalinidade é um dos mais importantes parâmetros de controle operacional dos reatores anaeróbios, visto que há uma relação entre a alcalinidade, o pH e a pressão parcial do CO₂ na fase gasosa.

Quanto a alcalinidade é preciso ressaltar a diferença entre a alcalinidade parcial e total. Alcalinidade parcial (AP) ou alcalinidade a bicarbonato (AB) faz referência à presença de íons bicarbonato que são responsáveis pelo tamponamento do sistema, com o pH desejado para realização das atividades biológicas, enquanto que a alcalinidade total (AT) compreende todos os compostos capazes de neutralizar os ácidos (SANT'ANNA JR., 2010).

De acordo com Speece (2008), a degradação de compostos orgânicos que não levam a formação de um cátion não produz alcalinidade. Tanto a alcalinidade como os ácidos voláteis derivam primariamente da decomposição dos compostos orgânicos durante a digestão, como por exemplo, a digestão do acetato de sódio que pode levar à formação de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), e a degradação de proteínas e aminoácidos, com formação de amônia (NH_4^+), cuja combinação com o ácido carbônico em solução, leva à formação do bicarbonato de amônia (NH_4HCO_3).

Como resultado da reação da alcalinidade, com os ácidos orgânicos voláteis gerados no sistema, a alcalinidade a bicarbonato é convertida em alcalinidade de ácidos voláteis, porque os ácidos voláteis são mais fortes que os bicarbonatos. Dessa forma, deve-se prover a suplementação da alcalinidade bicarbonato perdida na reação com os ácidos voláteis (CHERNICHARO, 2007). Segundo Speece (2008) a alcalinidade a ser fornecida ao sistema é de 2,0 - 4,0 g L⁻¹ para assegurar a neutralidade do pH na presença de ácido carbônico e ácidos voláteis em sistemas anaeróbios.

Para Chernicharo (2007), no monitoramento de reatores anaeróbios, a verificação da alcalinidade torna-se mais importante que a avaliação do pH, visto que pequenas reduções do pH implicam no consumo de elevada quantidade de alcalinidade, diminuindo a capacidade tamponante do meio. Um aspecto importante da determinação de alcalinidade é a possibilidade de avaliação da ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia em função do significado da relação entre acidez volátil (AGV) e alcalinidade total (AT). Sant'Anna Jr. (2010) ressaltou que alguns autores recomendaram que na operação de um reator anaeróbio a relação entre acidez volátil (AGV) e alcalinidade total (AT) seja monitorada, e indicam que os valores recomendáveis para esse parâmetro esteja entre 0,06 e 0,2, expressos em termos de concentração. Já Leifeld *et al.* (2009), afirmaram que a relação AGV/AT é um importante indicador de estabilidade do sistemas em processos de digestão anaeróbia e citam valores acima de 0,8 como índice de colapso do sistema.

- Toxicidade por sais

Além dos íons minerais, os metais pesados são alguns dos materiais tóxicos que inibem o crescimento das bactérias na digestão anaeróbia. Pequenas quantidades de íons como sódio, potássio, cálcio, magnésio e sulfato estimulam o crescimento das bactérias, enquanto que altas concentrações podem ter efeito tóxico (MAHMOOD; SHAH, 2014).

A concentração de algumas substâncias que produzem efeito tóxico para o crescimento bacteriano está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração de algumas substâncias que produzem efeito tóxico para o crescimento bacteriano na digestão anaeróbia.

Substância	Concentração de inibição (mg L ⁻¹)
Sulfato (SO ₄ ²⁺)	5.000
Nitrito (NO ₃ ⁻)	0,05
Cobre (Cu ²⁺)	100
Cromo (Cr ³⁺)	200
Níquel (Ni ³⁺)	200 – 500
Sódio (Na ⁺)	3500 – 5500
Potássio (K ⁺)	2500 – 4500
Cálcio (Ca ²⁺)	2500 – 4500
Magnésio (Mg ²⁺)	1000 – 1500
Manganês (Mn ²⁺)	> 1500

Fonte: Adaptado de Mahmood; Shah, 2014; McCarty (1964) *apud* Chernicharo (2007)

- Toxicidade pela amônia

A amônia é produzida pela degradação biológica de matéria nitrogenada, comumente na forma de proteínas, aminoácidos e ureia, sendo liberada na solução aquosa. Pode estar presente em ambas as formas, íon amônio (NH₄⁺) ou amônia livre (NH₃), e a proporção deles depende do pH no sistema (Equação 1), com a amônia livre sendo a forma mais tóxica ou inibidora da comunidade microbiana (CHEN *et al.*, 2008).



Chen *et al.* (2008) relataram que entre os quatro grupos de micro-organismos da digestão anaeróbia, as arqueias metanogênicas são as menos tolerantes e as mais propensas inibição por NH₃, e comentaram que há um conflito de informações na literatura sobre a sensibilidade das acetoclásticas e das hidrogenotróficas, pois algumas pesquisas indicam que *Methanosarcinas* são mais tolerantes a amônia do que outros metanogênicos, em especial a *Methanosaeta sp.*

A amônia livre, NH₃, provoca efeitos de toxicidade ou de inibição, pois pode ser transportada para o interior da célula, desnaturando proteínas no interior da membrana dos

micro-organismos, provocando desbalanceamentos protônicos e deficiências de potássio (SPEECE, 2008; VIGNERON *et al.*, 2007). Porém, segundo Chernicharo (2007), apesar da sua elevada toxicidade e indução ao baixo metabolismo de alguns micro-organismos quando em concentrações superiores a 1,50 g L⁻¹, o nitrogênio na forma de íon NH₄⁺ é utilizado como principal fonte de nitrogênio para muitas espécies presentes na digestão anaeróbia.

Uma larga faixa de concentrações de nitrogênio amoniacial na forma do íon amônio (NH₄⁺) tem sido relatada na literatura, com concentrações inibitórias na faixa de 1,7 a 14 g L⁻¹, que causam até 50% de redução da produção de metano (RAJAGOPAL *et al.*, 2013).

Concentrações de amônia livre (NH₃) até 0,2 g L⁻¹ são benéficas aos processos anaeróbios mesmo porque o nitrogênio é um nutriente essencial. Concentrações de 0,2 a 1 g L⁻¹ não tem efeito adverso. Em concentrações maiores, entre 1,5 e 3,0 g L⁻¹, o nitrogênio amoniacial pode causar inibição quando o pH encontra-se acima de 7,4, e concentrações acima de 3,0 g L⁻¹ são consideradas tóxicas sob qualquer valor de pH (McCARTY, 1964 *apud* CHERNICHARO, 2007; CHEN *et al.*, 2008; RAJAGOPAL *et al.*, 2013).

Processos de instabilidade devido a amônia, frequentemente, resulta na acumulação de ácidos graxos voláteis, que por sua vez leva a uma diminuição no pH e assim declínio na concentração de amônia livre (NH₃) (RAJAGOPAL *et al.* 2013). De forma que a amônia também tem importante função na capacidade de tamponamento do sistema.

- Toxicidade pelo íon cianeto

A toxicidade do cianeto depende de suas formas químicas, estabilidade e biodisponibilidade para a exposição aos micro-organismos. Gijzen *et al.* (2000), Annachhatre e Amornkaew (2001) e Kaewkannetra *et al.* (2009) estudaram a toxicidade de cianeto sobre os micro-organismos que intervêm na fermentação anaeróbia do amido de mandioca, em reatores contínuos e descontínuos, encontrando que quando as concentrações de cianeto variam entre 0,100 a 0,130 g L⁻¹ o processo de digestão sofreu inibição de 50%. Porém Gijzen *et al.* (2000) afirmaram que a biomassa pode se adaptar a concentrações de cianeto da ordem de 0,250 g L⁻¹.

2.2.2 Atividade metanogênica específica

A atividade metanogênica específica (AME) pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de micro-organismos anaeróbios, realizada

em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás (AQUINO *et al.*, 2007).

A determinação da AME é usualmente realizada por teste de laboratório em batelada, sob condições ambientais controladas, sendo o resultado calculado a partir da medição direta da taxa de produção de metano ($\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ d}^{-1}$) ou consumo de um substrato, por unidade de biomassa e unidade de tempo ($\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1} \text{ STV d}^{-1}$) (CHERNICHARO, 2007).

Speece (2008) recomenda um período de 30 dias de teste, pois períodos menores poderão não indicar parâmetros importantes, tais como desenvolvimento de biofilme ou grânulo e rendimento de biomassa líquida, requerimentos de suplementação de metais traços, e talvez nem mesmo características completas de aclimatação da biomassa.

Nos últimos anos, grande quantidade de trabalhos que abordam testes de biodegradabilidade anaeróbia de substratos de diferentes origem têm sido publicados (ANGELIDAKI *et al.*, 2009) de forma, que há na literatura diferentes estudos com metodologias de execução do teste da AME (FLORÊNCIO *et al.*, 1993; HANSEN *et al.*, 2004; MARTINEZ-CRUZ *et al.*, 2012), as quais variam parâmetros como condições de incubação do lodo a exemplo de estudos de Souto *et al.*, (2010) bem como métodos de medição do biogás, citados por Aquino *et al.* (2007).

De acordo com Chernicharo (2007), os resultados da AME devem ser utilizados com cuidados, uma vez que não existindo ainda uma padronização aceita para tal, as metodologias podem levar a distintos resultados de AME, inviabilizando a comparação.

2.3 BIOGÁS

2.3.1 Caracterização

O biogás é composto por uma mistura de gases, produzida através da digestão anaeróbia, sendo antes de tudo um processo que ocorre naturalmente em pântanos, mangues, lagos e rios desde os primórdios. Entretanto, demorou até o final do século XIX e início do século XX para que se começasse a explorar a técnica de como utilizá-lo a partir do processo de digestão anaeróbia (KARLSSON *et al.*, 2014).

A composição básica do biogás bruto e purificado segundo dados adaptados da CETESB (2012), estão apresentados na Tabela 5. Diferentes composições para o biogás, dependendo do substrato de origem são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 - Composição do biogás bruto e purificado.

Componente	Porcentagem do volume de biogás produzido
Metano (CH ₄)	50 – 70%
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25 – 50%
Nitrogênio (N ₂)	0 – 7%
Gás sulfídrico (H ₂ S)	0 – 3%
Oxigênio (O ₂)	0 – 2%
Hidrogênio (H ₂)	0 – 2%
Água (H ₂ O)	0 – 2%

Fonte: Adaptado de CETESB (2012)

Tabela 6 – Composição do biogás em função do substrato de origem.

Componente	Resíduos domésticos	Lodo de plantas de tratamento de águas resíduárias	Resíduos agrícolas	Resíduos de indústrias agroalimentícias
CH ₄ (% vol)	50 - 60	60 - 75	60 - 75	68
CO ₂ (% vol)	34 - 38	1 - 33	19 - 33	26
N ₂ (% vol)	0 - 5	0 - 1	0 - 1	-
O ₂ (% vol)	0 - 1	< 0.5	< 0.5	-
H ₂ O (% vol)	6 (a 40 °C)	6 (a 40 °C)	6 (a 40 °C)	6 (a 40 °C)

Fonte: Naskeo Environment (2009).

De todos os componentes da mistura de gases o mais importante é o metano, pois ele representa a parte combustível do biogás e, portanto, seu teor influencia diretamente no poder calorífico inferior (PCI). Assim, para aumentar o poder calorífico do biogás, o mesmo deve passar por um processo de purificação, principalmente caso venha ser usado posteriormente em um sistema de conversão em energia elétrica, para remoção, principalmente, de sulfeto de hidrogênio e umidade.

O rendimento potencial de metano é determinado pelas condições utilizadas no processo de biodigestão e, principalmente pela natureza e composição do substrato utilizado, ou seja, pelos seus teores de nutrientes, gorduras, proteínas e carboidratos (NIGAM; PANDEY, 2009; KARLSSON *et al.*, 2014).

2.3.2 Poder calorífico do biogás

O poder calorífico do biogás é função da concentração do gás metano presente podendo variar entre 5.000 a 7.000 kcal m⁻³ quando bruto e apresentar PCI de 8.500 kcal m⁻³

(35.558 KJ m⁻³) após o devido tratamento, para o metano propriamente dito com 1m³ (OLIVER *et al.*, 2008).

A comparação da equivalência energética do biogás com algumas fontes energéticas convencionais, está apresentada na Tabela 7, destacando a equivalência energética entre 1m³ de biogás e da eletricidade que é de 1,25 a 1,43 kWh.

Tabela 7 – Equivalência energética do biogás com algumas fontes energéticas convencionais

Fontes energéticas convencionais	Faixa (m ³) de biogás
Gasolina (L)	0,61 – 0,70
Óleo Diesel (L)	0,55
GLP (kg)	0,40 – 1,43
Álcool (L)	0,80
Carvão Mineral (kg)	0,74
Lenha (1,5 kg)	1,00
Eletricidade (kWh)	1,25 – 1,43

Fonte: Pompermayer; Paula Jr. (2000); Oliver *et al.*, 2008).

2.3.3 Biogás de manipueira

Em geral, denomina-se biomassa os recursos naturais que dispõem de bioenergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Assim, as principais fontes de bioenergia disponíveis no Brasil são a cana-de-açúcar e seus derivados, a lenha de florestas energéticas ou nativas manejadas, os resíduos sólidos urbanos e os resíduos agrícolas, agroindustriais e agropecuários (BNDES, 2008).

A manipueira gerada na agroindústria da mandioca é uma fonte de bioenergia, uma vez que submetida a processos anaeróbios de digestão, para remoção de carga orgânica, produz o biogás, que pode ser captado e utilizado em substituição à própria queima da lenha, utilizada como combustível nas casas de farinha.

O uso de madeira como fonte de energia muitas vezes ocorre de forma inadequada, podendo causar impactos negativos ao meio ambiente. Estima-se que 33% da matriz energética é suprida com lenha obtida de exploração não sustentável da vegetação nativa, especialmente a caatinga. Especificamente na região do Araripe, para os municípios de Ipobi e Trindade, o consumo de lenha das casas de farinha é da ordem de 20.008 toneladas por ano, ficando atrás apenas do consumo das calcinadoras de gesso (BRAINER *et al.*, 2011).

De fato, Frigo *et al.* (2015) afirmaram que o biogás é considerado uma das soluções ao problema de energia, dando destino aos dejetos e trazendo benefícios econômicos. Destaca ainda a utilização do biogás como fonte de energia térmica para a substituição de lenha e do GLP. Lohan *et al.* (2015) destacaram que os usos e benefícios da digestão anaeróbia para produção de biogás em uma escala de agricultura familiar têm sido amplamente demonstrado na Índia e Ásia, África e América Latina.

Assim, ao contrário de ser um fator de poluição, a manipueira pode ser uma fonte bioenergética que propicia a agregação de valores aos recursos naturais no meio rural. Chavalparit e Ongwandee (2009) corroboram com esta afirmativa, pois enfatiza o uso de biogás obtido da digestão anaeróbia de manipueiras oriundas de fecularias na Tailândia, em substituição aos combustíveis fósseis e como medida de economia de energia.

2.4 REATORES PARA O TRATAMENTO ANAERÓBIO

Metcalf; Eddy (2003) descrevem como principais tipos de reatores os reatores de batelada ou de fluxo descontínuo; de mistura completa; de fluxo tubular ou de fluxo em pistão; de mistura completa em série e de leito fluidizado.

Considerando a capacidade em reter grandes quantidades de biomassa os reatores podem ser classificados em: sistemas convencionais e sistemas de alta taxa. Este último classificasse-se em função do tipo de crescimento de biomassa no sistema em crescimento aderido ou biomassa fixa e em crescimento disperso ou biomassa em suspensão (SANT'ANNA JR., 2010; CHERNICHARO, 2007). Neste último, estão os reatores de fluxo ascendente e manta de lodo também chamados de reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), desenvolvidos por Gatze Lettinga na Holanda, na década de 70.

Pesquisas posteriores realizadas com reatores UASB permitiram a adoção com sucesso desse sistema para tratamento de águas residuárias industriais, domésticas e agropecuárias, principalmente devido a sua capacidade de operar com baixos tempos de detenção hidráulica, fornecer uma alta taxa de reação por unidade de volume de reator reduzindo assim o volume da unidade operacional e ainda por sua capacidade de reter uma alta concentração de biomassa ativa imobilizada devido à granulação do lodo (MU; YU HQ, 2006; MU Y *et al.*, 2006; MAHMOUD, 2008). Ainda apresenta como vantagem o fato de não utilizar material suporte para detenção da biomassa, não requerer custos elevados para sua fabricação, bem como pela possibilidade de geração de energia (SOUZA, 2012).

Segundo Chernicharo (2007) a estimativa da eficiência de reatores UASB ainda vem sendo feita por meio de relações empíricas, obtidas a partir de resultados experimentais de reatores em operação. As eficiências de remoção de DQO e DBO são afetadas significativamente, pelo tempo de detenção hidráulica do sistema, tendo variado de 40 a 80% para a remoção da DQO de esgotos domésticos brutos, a temperatura de 20 a 27 °C.

Reconhece-se que o UASB é capaz de promover redução de DBO em cerca de 65%, tendo se consolidado no Brasil e em outros países como pré-tratamento e digestor de lodo de outros processos biológicos e até físico-químicos (SOUZA, 2012).

2.4.1 Reatores UASB: princípios e parâmetros hidráulicos da operação

Na operação do UASB o afluente entra pelo fundo do reator e segue em fluxo ascendente até o topo do reator, atravessando três etapas: o leito de lodo, onde há grande concentração de biomassa ativa, logo após uma biomassa menos densa, denominada manta de lodo e finalmente passa por um separador trifásico, onde ocorre a separação dos sólidos em suspensão (lodo), do líquido e do biogás formado no tratamento.

De acordo com Mai (2006) uma das características mais importantes do UASB é que os micro-organismos podem formar consórcios, agregando-se em estruturas chamadas de grânulos. A microestrutura do grânulo pode estar disposta em diferentes camadas arranjadas (GUIOT *et al.*, 1992) ou podem apresentar-se em estruturas não arranjadas em camadas. Nas camadas arranjadas, ao centro estão os micro-organismos metanogênicos, nas intermediárias, as espécies que produzem e consomem hidrogênio e na camada mais externa uma mistura de espécies que incluem bactérias filamentosas, cocos e bacilos. Já nas estruturas não organizadas em camadas predominam as bactérias filamentosas (FANG *et al.*, 1995).

A granulação tem sua importância uma vez que propicia boa sedimentação da biomassa, além de permitir a efetiva retenção celular dentro do reator, permitindo condições propícias físicas e fisiológicas às bactérias e as suas interações sintróficas, no processo anaeróbio (FANG *et al.*, 1995). O fenômeno da granulação do lodo é influenciado pelas características dos afluentes, assim como pelos parâmetros hidráulicos de operação dos reatores, sejam eles: tempo de detenção hidráulica (TDH), carga orgânica volumétrica (COV) e velocidade ascensional de fluxo (v) (CHERNICHARO, 2007).

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é o inverso da carga hidráulica volumétrica, deve ser teoricamente igual ao tempo necessário para que as reações bioquímicas de utilização

do substrato ocorram, em função do volume total do reator. Pode ser simplificado como, o tempo em que o efluente permanece dentro do reator. Os reatores UASB são projetados para operarem com TDH de 6 a 16 h em temperaturas médias próximas de 20 °C. Remoções de 65% citadas anteriormente são obtidas com tempo de detenção de esgotos de apenas 8 h (SOUZA, 2012).

A carga orgânica volumétrica (COV) representa a quantidade (massa) de matéria orgânica aplicada diariamente ao reator, por unidade de volume do mesmo. De acordo com Leitão *et al.* (2005) menores tempos de detenção hidráulica e elevadas concentrações de DQO afluente contribuem para a formação de um lodo com boas características, ou seja alta sedimentabilidade e baixa expansão.

A velocidade ascensional na zona de manto de lodo é obtida a partir da relação entre a vazão afluente e a seção transversal do reator. A manutenção da velocidade ascensional dos efluentes, ao longo do corpo do reator, é importante para garantir o grau adequado de expansão da manta de lodo, evitando assim arraste excessivo para zona de decantação. Recomenda-se a faixa de 0,7 a 2,0 m h⁻¹, para tratamento de esgotos sanitários em UASB (SOUZA, 2012; SANT'ANNA JR., 2010).

2.4.2 Processo de partida de reatores anaeróbios

A partida ou *start up* de um reator é o processo inicial de operação do sistema e que pode ser obtida com ou sem inoculação de biomassa, envolvendo condições de carga e de vazões específicas (VON SPERLING, 2005).

Para que a partida de um reator seja atingida de forma satisfatória e em um tempo relativamente curto são necessárias algumas condições. Segundo Von Sperling (2005) em processos de partida de reatores devem ser adotados procedimentos que incluem a caracterização do efluente a ser tratado, a caracterização da biomassa de inóculo, o cálculo do volume de inóculo e a realização de análises físico-químicas de monitoramento como pH, DQO, TDH, COV entre outros.

Segundo Chernicharo (2007), quando o processo de partida do reator não envolve a adição de inóculos ele deverá ocorrer de forma lenta, podendo levar de 4 a 6 meses, período necessário para formação da manta de lodo. Quando o reator é inoculado previamente com biomassa anaeróbia, e esta já está adaptada ao efluente a ser tratado, a partida torna-se muito mais rápida. Este procedimento pode reduzir o tempo de partida do reator a 2 ou 3 semanas.

Quando a biomassa anaeróbia ainda não está adaptada ao efluente o tempo de partida poderá ser maior e o sistema poderá estar mais susceptível a instabilidades operacionais. No entanto, isto poderá depender da configuração do reator. Tonetti *et al.* (2011) estudando a partida de filtros anaeróbios tendo bambu como material de recheio demandaram um período de partida de 4,4 meses. Segundo o autor, tal resultado foi compatível com os valores encontrados na literatura, mesmo nos casos nos quais foi empregado inóculo adaptado.

O volume de inóculo para a partida do sistema pode ser determinado em função da carga biológica inicial aplicada ao sistema, que por sua vez deve ser determinada através de testes de atividade metanogênica específica do inóculo. Chernicharo (2007) recomenda para partida de reatores UASB cargas biológicas de 0,10 a 0,50 kg DQO.kg⁻¹STV.d⁻¹. Lettinga *et al.* (1983) recomendaram para partida de reatores UASB uma quantidade de lodo de semeadura de 10 – 20 kg SSV m⁻³.

O volume de inóculo pode ser obtido ainda com base em porcentagem do volume útil do reator. Forster-Carneiro *et al.* (2008), Ferraz *et al.* (2009) e Kunzler *et al.* (2013) adotaram o percentual de cerca de 30% do volume útil do reator para determinar o volume de inóculo.

2.4.3 Tipos de biomassa utilizados em digestão anaeróbia

Em geral a biomassa ou o inóculo utilizado em estudos de digestão anaeróbia tem sido o lodo granular anaeróbio originário de reatores em estações de tratamento de esgotos sanitários domésticos (ELBESHISHY *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2010; ASTALS *et al.*, 2013; NASR *et al.*, 2013).

A literatura mostra também o uso de inóculos com lodo granular anaeróbio de reatores tratando efluentes líquidos de indústrias e agroindústrias (AKUTSU *et al.*, 2009; RINCÓN *et al.*, 2010; KAPARAJU *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2012; THANWISED *et al.*, 2012; TÄHTI *et al.*, 2013).

Como alternativa ao lodo anaeróbio, populações microbianas oriundas de outras fontes que não reatores anaeróbios, também são utilizadas, a exemplo de estercos de vacas (LUO *et al.*, 2011; SEN e SUTTAR, 2012), estercos de suínos (KAPARAJU *et al.*, 2010; PANICHNUMSIN *et al.*, 2012), estercos de frango (LUO *et al.*, 2010), microalgas (BUDIYONO e KUSWORO, 2011) e fluidos estomacais de animais ruminantes (BUDIYONO *et al.*, 2009).

Segundo Kumar *et al.* (2009), o ecossistema ruminal consiste principalmente de bactérias (10^{10} - 10^{11} células mL $^{-1}$), micro-organismos metanogênicos (10^8 - 10^9 mL $^{-1}$), protozoários ciliados (10^4 - 10^6 mL $^{-1}$), fungos anaeróbios (10^3 - 10^5 zoosporos mL $^{-1}$) e bacteriófagos (10^8 - 10^9 mL $^{-1}$), no qual as Archaeas são encontradas intimamente associadas com os protozoários ciliados. Representando os cinco gêneros de metanogênicas, sete diferentes espécies têm sido encontradas no rúmen: *Methanobrevibacter ruminantium*, *Methanobacterium bryanti*, *Methanobrevibacter smithii*, *Methanosarcina barkeri*, *Methanoculleus olentangyi*, *Methanobacterium formicicum*, e *Methanomicrobium mobile* (KAMRA, 2005; KUMAR *et al.*, 2009; HOOK *et al.*, 2010).

Sunarso *et al.* (2012) utilizaram líquido ruminal como inóculo para aumentar a taxa de produção de biogás a partir de esterco bovino à temperatura ambiente. Frascos reatores de 0,40 L operados em batelada, foram alimentados com 100 g de esterco bovino fresco e cada reator foi misturado com líquido ruminal e água para completar os 0,40 L, resultando em cinco diferentes relações substrato/micro-organismos (17,64; 23,51; 35,27 e 70,54), e após 80 dias de operação a produção de biogás foi de 0,191; 0,162; 0,144 e 0,112 L g $^{-1}$ SV, respectivamente, sendo que cerca de 80% da produção de biogás foi obtida durante os primeiros 40 dias de digestão.

Baba *et al.* (2013) avaliaram o efeito do pré-tratamento do substrato (biomassa celulósica) por rúmen bovino como alternativa para otimizar a etapa da hidrólise no processo de produção de metano a partir de biomassa celulósica. O pré-tratamento foi realizado com 0,30 L de fluido ruminal bovino a 37 °C, com agitação de 140 rpm por 6 e 24 horas. O melhor rendimento de metano obtido foi com o tempo de exposição de 6 horas. A quantidade foi 2,6 vezes maior do que a do substrato não pré-tratado, o que resultou em 73,4% de rendimento teórico metano. Durante a produção de metano, a celulose, hemicelulose e lignina tiveram sua biodegradabilidade melhorada pelo pré-tratamento com rúmen bovino. Os autores concluíram que o pré-tratamento por rúmen é, portanto, um método eficiente para acelerar a produção de metano a partir de uma biomassa celulósica.

Embora os AGV tenham efeitos inibidores na metanogênese, nos ecossistemas ruminais os AGV são um dos maiores produtos nos ecossistemas ruminais (KUMAR *et al.*, 2009) pois são usados pelo animal como fonte de energia, de forma que nestes ambientes predominam as metanogênicas hidrogenotróficas, usando hidrogênio e dióxido de carbono e formiato para produzir metano, a exemplo da *Methanobrevibacter ruminantium*. Contudo há

um grupo de metanogênicas do gênero *Methanosarcina* que se mantém em distintos nichos produzindo metano (HOOK *et al.*, 2010).

Deveras, pesquisas utilizando rúmen como fonte de micro-organismos, encontraram valores elevados de AGV durante o processo da digestão anaeróbia, que não inibiram a atividade dos micro-organismos metanogênicos. A exemplo de Zhen, Yu (2006) com 2,5 g Ác. Acético L⁻¹ e BABA *et al.* (2013) com valores de 7,14 g Ác. Acético L⁻¹.

De acordo com relatos de Mshandete e Parawira (2009) a microbiota disponível em fluidos ruminais é usada como inóculo na digestão anaeróbia de resíduos sólidos da agricultura e agroindustriais assim como na digestão de substratos lignocelulósicos para aumentar a produção de AGV e, consequentemente, otimizar a produção de biogás.

2.4.4 Agentes alcalinizantes utilizados em digestão anaeróbia

Diversos agentes alcalinizantes podem ser utilizados para fornecer alcalinidade aos afluentes e assegurar condições adequadas à digestão anaeróbia podendo ser classificados em dois grupos: os que disponibilizam alcalinidade a bicarbonato diretamente (hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e bicarbonato de amônia (NH₄HCO₃)) e os que reagem com o gás carbônico para formar a alcalinidade bicarbonato (cal virgem (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e ureia) (SPEECE, 2008).

A cal hidratada (Ca(OH)₂) é usualmente a fonte mais barata de alcalinidade, mas, devido a sua insolubilidade, pode levar à ocorrência de problemas de operação nos reatores. O bicarbonato de sódio, embora de custo mais elevado, é de fácil manuseio, bastante solúvel e, ao contrário da cal não eleva o pH substancialmente, quando dosado em excesso (SANT'ANNA JR., 2010; CHERNICHARO, 2007).

Com o objetivo de neutralizar a acidez da água residuária do processamento de mandioca (pH 5,75) e assim assegurar a capacidade tampão de sistemas anaeróbios a baixo custo, Torres *et al.* (2005) avaliaram a cal hidratada (Ca(OH)₂), hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃). As doses de alcalinidade a bicarbonato foram definidas a partir da quantidade mínima que assegurou um valor adequado de atividade metanogênica específica (ao redor de 0,20 g DQO g⁻¹ SVT d⁻¹), sendo estes valores de 0,50 g L⁻¹ para o NaHCO₃, 1,00 g L⁻¹ para o NaOH e 1,750 g L⁻¹ para o Ca(OH)₂. A conclusão dos autores foi que, considerando o custo/benefício, o bicarbonato de sódio ofereceu os melhores resultados para garantir a capacidade tampão do sistema, com vantagens sobre os outros alcalinizantes

por ser bastante solúvel, de fácil manipulação e evitar problemas de vácuo no sistema como ocorre com o NaOH que ao reagir com CO₂ do meio provoca diminuição da pressão interna do sistema.

Correia e Del Bianchi (2008) utilizaram bicarbonato de sódio para a controle do pH, ao tratar em reator anaeróbio compartmentado vertical (RACOV), manipueira de casa de farinha com concentração de matéria orgânica variando gradativamente de 2,0 para 10,0 kg DQO m⁻³, com TDH entre 6 e 2,5 dias, correspondendo a cargas orgânicas volumétricas entre 0,63 e 3,3 g L⁻¹ d⁻¹. A quantidade de bicarbonato aplicada não foi informada, os autores citam que a aplicação foi em função da manutenção do valor do pH a 7,0 ± 0,5. Os autores concluíram que a correção do pH da manipueira, durante o período de partida e a altas cargas, mostrou-se necessária, para facilitar a estabilização do sistema e evitar choques ácidos na etapa metanogênica. As eficiências obtidas foram satisfatórias, chegando aos valores máximos de 96% de remoção em TDH de 3 dias e COV de 1,23 g DQO L⁻¹, e de 89% com TDH de 3 dias e COV de 3,3 g DQO L⁻¹.

Andrade *et al.* (2013) avaliaram a co-digestão anaeróbia de dejetos de aves e suínos com manipueira a fim de conhecer o melhor corretivo de pH entre cinza de caldeira ou bicarbonato de sódio. Utilizando os alcalinizantes a 0,5 % (massa/volume). Obtiveram que o melhor corretivo a ser utilizado na co-digestão anaeróbia de dejetos de aves e suínos com manipueira foi o bicarbonato de sódio.

2.4.5 Reatores UASB tratando manipueira

Ubalua (2007) e Chavalparit e Ongwandee (2009) relataram que na Tailândia as companhias de processamento da mandioca de maior porte utilizam reatores do tipo UASB e que muitas companhias mudam o sistema de tratamento de lagoas para o sistema UASB por sua capacidade de produção de energia, sendo esta uma alternativa promissora e merecedora de estudos para melhor avaliar a digestão anaeróbia deste efluente.

Annachhatre e Amatya (2000) estudaram um reator UASB (30 – 35 °C) com volume de 5,7 L, em escala laboratorial, com recirculação, para tratar manipueira de fecularia pré-decantada, com pH de alimentação em torno de 7,0 obtido com uso de NaOH. Utilizando manipueira com concentração de DQO entre 6 e 24 g L⁻¹ e COV entre 10 e 16 g DQO L⁻¹ d⁻¹ obtiveram valores baixos de AGV no efluente e alcalinidade elevada com remoção de DQO de 85%. Segundo os autores, os valores mais elevados de alcalinidade no efluente do reator foram devidos à formação de HCO³⁻ em função da reação entre o OH⁻ com o CO₂ produzido

durante a degradação anaeróbia. Durante o experimento, o reator apresentou fases de instabilidade, quando a vazão ou DQO aplicada eram elevadas, mas se recuperou com sucesso.

Posteriormente, Annachhatre e Amornkaew (2001) avaliaram o desempenho do mesmo reator UASB de Annachhatre e Amatya (2000) com manipueira de fecularia, com concentração de DQO variando de 2 a 8 g L⁻¹, COV de 8 a 40 g L⁻¹ d⁻¹ e recirculação do efluente, porém avaliando a remoção de cianeto, quando aplicadas concentrações de cianeto de 0,0 a 0,01 g L⁻¹. Obtiveram remoção de cianeto entre 93 e 98%, produtividade de biogás foi de 7,5 L L⁻¹ d⁻¹.

Mai (2006) estudou o tratamento da manipueira de fecularia, utilizando reator UASB. Com controle de pH entre 6,5 e 7,6, DQO aplicada de 2 a 12 g DQO L⁻¹ e COV de 3 a 56 g DQO L⁻¹ d⁻¹, obtendo eficiências de 74 a 96% de remoção de DQO.

Sun *et al.* (2012) tratando manipueira de fecularia em condições mesófilas (37 °C) e pH 7, em um reator UASB modificado ao qual chamaram de UASB multiestágio. Para determinar o TDH ótimo durante 24 dias, fixaram a concentração de DQO em 4,0 g L⁻¹ e em seguida variaram a concentração da DQO da manipueira com incrementos de 4,0 g L⁻¹ a 10,0 g L⁻¹ fixando o TDH, para investigar o efeito da concentração de DQO. Concluíram que o reator foi eficiente no tratamento da manipueira com altas cargas orgânicas e que o melhor TDH foi de 6 horas, obtendo-se uma remoção de DQO de 77,5% - 92% com COV de 10,2 a 40 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

Em relação à manipueira proveniente de casas de farinha, tratadas anaerobicamente foram encontrados estudos de Ferraz *et al.* (2009) com reatores compartimentados e Santos *et al.* (2010) com UASB. No entanto, apenas Santos *et al.* (2010) avaliaram a produção de metano e redução de cargas orgânicas, de modo que Ferraz *et al.* (2009) avaliaram apenas a redução de cargas orgânicas.

O trabalho de Ferraz *et al.* (2009) utilizou um reator anaeróbio compartimentado (RAC) dividido em quatro compartimentos de iguais volumes (total de 4L) e operado a 35 °C. O pH foi ajustado para cerca de 8,0, com bicarbonato de sódio. A concentração de DQO da manipueira afluente variou de 2,0 - 7,0 g L⁻¹ e avaliou-se o TDH mais apropriado para o melhor desempenho na remoção de DQO. Análise de componentes principais (ACP) foi realizada. O sistema apresentou capacidade tamponante conforme a acidez decresceu ao longo dos compartimentos ao passo que a alcalinidade e o pH aumentaram. Houve retenção do

material particulado e a remoção da DQO variou de 83 a 92% para TDH de 3,5 dias. O trabalho não avaliou a produção de biogás, nem teores de cianeto.

Santos *et al.* (2010) realizaram testes com manipueira de farinheira em reatores UASB porém com configuração de duas fases, montados a partir de tubos de PVC. O biodigestor acidogênico tinha volume útil de 20L e TDH de 1 dia, o metanogênico 60L e TDH de 3 dias e o gasômetro capacidade de armazenar 21 litros de biogás. A manipueira foi diluída na proporção de 25% de manipueira e 75% de H₂O. O monitoramento foi feito através de análises diárias de pH e semanais de DBO₅. Para medição do biogás foi utilizado um gasômetro com selo d'água. Como resultado, Santos *et al.* (2010) chegaram a uma produção de 0,85 L de biogás para cada litro do efluente tratado e uma redução de DBO₅ de 57,68%, e relataram que a produção de ácidos orgânicos fez com que diminuisse o pH do efluente, deixando-o abaixo da faixa ideal para o desenvolvimento das bactérias metanogênicas e que foi necessário corrigir o problema da acidificação com aplicação de NaOH a 30%.

Com manipueira proveniente de casas de farinha foram encontrados ainda estudos de Cordeiro (2006) e Correia e Del Bianchi (2008) com reatores anaeróbios compartimentados (RAC) já citados anteriormente. Entretanto, no que diz respeito a trabalhos com reatores UASB de uma fase, tratando a manipueira de casas de farinha, nenhum foi encontrado, sendo importante salientar que tanto Cordeiro (2006) como Correia e Del Bianchi (2008) a exemplo de Ferraz *et al.* (2009), também não avaliaram produção de biogás, nem teores de cianeto total.

De acordo com Capassi *et al.* (2013) estudos com reatores UASB estão crescendo mundialmente seja para tratamento de esgotos sanitários como para águas residuárias agropecuárias. Também enfatizam que diversos estudos recentes realizados no Brasil com UASB em escala piloto, tratando águas residuárias de suinocultura apresentam resultados indicando que o reator é uma alternativa de tratamento viável, dispensando o tratamento preliminar.

De fato, durante a pesquisa para realização desta revisão bibliográfica, a grande maioria dos trabalhos encontrados com reatores UASB abordava o tratamento de efluentes da suinocultura, de esgotos sanitários e da cafeicultura.

Segundo Cremonez *et al.* (2013) o tratamento da manipueira através da digestão anaeróbia é complexo e necessita de adaptação e otimização dos parâmetros do processo para que este apresente viabilidade técnica e financeira na remoção de carga orgânica e produção

de biogás. Complementa ainda em sua conclusão que alguns trabalhos apresentam resultados encorajadores, no entanto mais pesquisas são necessárias para o estabelecimento de condições de operação de reatores ideais no tratamento da manipueira.

As Tabelas 8 e 9 sumarizam estudos conduzidos com reatores UASB e outros tipos de reatores de fase única, para produção de metano e redução de cargas orgânicas, a partir da manipueira de fecularia e de casas de farinha respectivamente.

A revisão mostrou que não há estudos de caracterização da manipueira gerada em casas de farinha nem em fecularias, o que foi encontrado na literatura foram apenas descrições da composição com alguns poucos parâmetros físico-químicos, predominando a DQO, DBO e sólidos totais, de manipueiras utilizadas em estudos cujo foco é o tratamento.

Apesar da importância da biomassa para o sucesso da digestão anaeróbia de efluentes líquidos orgânicos, apenas um número limitado de estudos têm sido realizados para avaliar outros tipos de inóculos na digestão da manipueira, além do lodo de reatores. Conforme apresentado nesta revisão de literatura a maioria dos estudos que utilizaram o conteúdo ruminal, têm sido realizados para materiais lignocelulósicos.

Identificou-se também que processos de digestão anaeróbia têm sido investigados para tratamento da manipueira, porém em sua grande maioria, oriundas de fecularias. Todavia, poucos foram os estudos com reatores UASB, sendo muito utilizados filtros anaeróbios, reatores com enchimento, reatores compartimentados e UASB modificados.

Tabela 8 – Sumário de estudos conduzidos com reatores UASB e outros tipos de reatores fase única, com manipueira de fecularia.

Referência	Reator	T (°C)	pH	TDH (d)	COV (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	Rendimento de CH ₄ (máximo)
Annachhatre e Amatya (2000)	¹ UASB	30 - 35	7,0 c/NaOH	*	10 a 16	85	5 a 7 m ³ m ⁻³ d ⁻¹
Annachhatre; Amornkaew (2001)	¹ UASB	30 - 35	7,0 c/NaOH	*	8 a 40	80	7,5 m ³ m ⁻³ d ⁻¹
Karamaj <i>et al.</i> (2006)	UASB + FA	37	Sem correção	1	9,71	67	0,23 L g ⁻¹ DQO _{rem}
Sun <i>et al.</i> (2012)	² UASB	37	7,0	0,25	10 - 40	77 - 92	*
Lu <i>et al.</i> (2015)	UASB			0,25	4	81,1-98,7	0,33 L g ⁻¹ DQO _{rem}
Ribas; Barana (2003)	Tubular vertical	32	5,5 a 6,0 c/ NaOH	16,6 a 9,6	2,9	60	*
Kuczman <i>et al.</i> (2011)	Fluxo pistão horizontal	33	Sem correção	6,6	2,7	95	0,48 L g ⁻¹ DQO _{rem}
Watthier (2011)	Leito fixo com bambu e PVC	26	4,69 e 5,45	96 e 19,2	1,7 - 15,2	95	0,7 - 0,38 L L ⁻¹ d ⁻¹
Kuczman <i>et al.</i> (2014)	Fluxo pistão horizontal com suporte de bambu	23 a 26	6,5	13,0 - 7,0	*	67 - 88	0,13 - 0,37 L L ⁻¹ d ⁻¹

¹Com recirculação; *Dados não disponíveis; ²Multiestágios; FA: filtro anaeróbio

Tabela 9 - Sumário de estudos conduzidos com reatores UASB e outros tipos de reatores, com manipeira de casas de farinha.

Referência	Reator	T (°C)	pH	TDH	COV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	Remoção de DQO	Rendimento de biogás
Cordeiro (2006)	RAC	*	7,0	2 a 6 dias	0,5 e 0,2 a 2,5 e 0,83	91% TDH de 3,5 dias 95% TDH de 5 dias 75% TDH de 2 dias	*
Correia e Del Bianchi (2008)	RAC	*	6,5 a 7,5	7,5 e 2,5 dias	0,63 a 3,3	96% TDH de 3 dias e COV de 1,23 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ 89% TDH de 3 dias e COV de 3,30 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	*
Ferraz <i>et al.</i> (2009)	RAC	35	3,5 a 8,0	2,5, 3,5 e 4 dias	0,5; 1,4 e 2	83 a 92% com TDH de 3,5 dias	*
Santos <i>et al.</i> (2010)	UASB	*	7,04	1 dia reator acidogênico e 3 dias reator metanogênico	*	58% de DBO ₅	*

*Dados não disponíveis; Trabalhos não apresentaram rendimento de biogás; RAC: reator compartimentado

2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Diversas técnicas de identificação microbiana podem fornecer informações sobre morfologia, composição e organização das populações anaeróbias presentes nas estruturas dos grânulos, entre estas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual é largamente utilizada no estudo de biofilmes e de biomassa granular, permitindo obter informações sobre a morfologia microbiana das superfícies destes ecossistemas (NEVES *et al.*, 2006), e em especial as arqueias metanogênicas.

Segundo Ziemiński e Frac (2012) as metanogênicas são bastante diferenciadas morfológicamente, exibindo quase todas as formas que ocorrem em bactérias: Cocos (*Methanococcus*), bastonetes (*Methanobacterium*), hastes curtas (*Methanobrevibacter*), espirilos (*Methanospirillum*), sarcina (*Methanosarcina*), filiformes (*Methanosaeta*). O tamanho deestes micro-organismos varia 0,3 - 7,4 μm .

Muitos pesquisadores tem estudado a microestrutura de grânulos de UASB usando MEV para se obter conhecimento da morfologia e composição de populações de micro-organismos anaeróbios coexistindo em reatores (MUSSATI *et al.*, 2005; NEVES *et al.*, 2006; PEREIRA *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2011; WAGNER *et al.*, 2014).

No entanto, embora o substrato seja um dos fatores determinantes na granulação do lodo e apesar da sua importância durante a digestão anaeróbia (WAGNER *et al.* 2014), ainda são poucos os estudos morfológicos em reatores UASB alimentados com manipueira.

Paixão *et al.*, (2000) em um sistema de duas fases composto por um reator de mistura completa e por um UASB híbrido com leito fixo tratando manipueira de fecularia, analisou a população microbiana por contraste de fases, que indicou uma população microbiana composta por *bacilos retos, delgados, e Methanosaeta, além de cocos e Methanosarcina* característicos da fase metanogênica do processo anaeróbio.

Carbone *et al.* (2002) estudaram a população bacteriana de um digestor anaeróbio de duas fases tratando manipueira, porém utilizando a técnica do número mais provável (NMP) em um meio com diferentes substratos. No reator metanogênico foi dominando por população de bacilos curvos e filamentos multicelulares que muito se assemelham a espécies do gênero *Methanosaeta*.

Sun *et al.* (2012) observaram a morfologia de lodo granular de UASB multiestágios, aplicado ao tratamento da manipueira após remoção de sólidos suspensos ao final de 24 dias

de operação. A análise de MEV revelou uma extensa população de micro-organismos filamentosos na superfície do grânulo e muitas colônias de cocos e bacilos no interior do grânulo. Para os autores os micro-organismos filamentosos longos sugerem ser *Methanosaeta spp.* e *Methanosarcina spp.* e concluíram que os micro-organismos metanogênicos foram dominantes na composição da comunidade microbiana.

Boonapatcharoen *et al.* (2007) avaliaram mudanças na comunidade metanogênica de um reator anaeróbio de leito fixo tratando manipueira de fecularia através da técnica de hibridização fluorescente in situ (FISH). O único estudo mais detalhado e que utilizou técnica de biologia molecular, com sequenciamento do gene RNAr 16S, foi realizado por Rosa (2014) operando um reator de leito fluidizado por 37 dias, no entanto alimentado com 50% de glicose e 50% de manipueira.

2.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais (ACP) é um procedimento da estatística multivariada que utiliza uma transformação ortogonal (dados originais) para converter um conjunto de observações de variáveis (possivelmente correlacionadas) a um conjunto de valores de variáveis linearmente descorrelacionadas, chamadas componentes principais de dimensões equivalentes.

É uma técnica estatística que permite o agrupamento de indivíduos similares mediante exames visuais, em dispersões gráficas no espaço bi ou tridimensional.

Na prática baseia-se na matriz de variância-covariância, ou na matriz de correlação, de onde são extraídos os autovalores (valores próprios, *eigenvalues*) e autovetores (vetores próprios, *eigenvectors*), que são distribuídos num espaço multidimensional. Os dados são transformados para um novo sistema de coordenadas, de forma que a maior variância por qualquer projeção fica ao longo da primeira coordenada (chamado primeiro componente – CP1 ou F1), a segunda maior variância fica ao longo da segunda coordenada (segundo componente - CP2 ou F2), e assim por diante (LORENA, 2005).

Assim, as componentes principais são calculadas uma a uma, em ordem decrescente de variância (informação) total, até que o número de CPs calculadas seja suficiente para uma descrição adequada do conjunto de dados. A percentagem de informação explicada (autovalores) por cada componente principal indica quanto da variação total original dos

dados ficaram retidas em cada componente. A primeira componente principal detém mais informação estatística que a segunda componente principal, que por sua vez tem mais informação estatística que a terceira e assim por diante.

É comum que, com apenas duas ou três das primeiras componentes principais seja obtido mais que 80 - 90% da informação estatística, podendo então ser usadas para representá-las (MOITA NETO; MOITA, 1998; SENA *et al.*, 2000).

A ACP é então muito utilizada para facilitar a visualização e a interpretação de grande quantidade dados, reduzindo-se a dimensionalidade do conjunto de destes dados com o mínimo de perda de informação estatística, separando a informação importante da redundante e reconhecendo padrões de comportamento (MOITA NETO e MOITA, 1998).

3 METODOLOGIA

Para atingir os objetivos propostos esta pesquisa foi realizada em três principais fases resumidas no fluxograma da Figura 4:

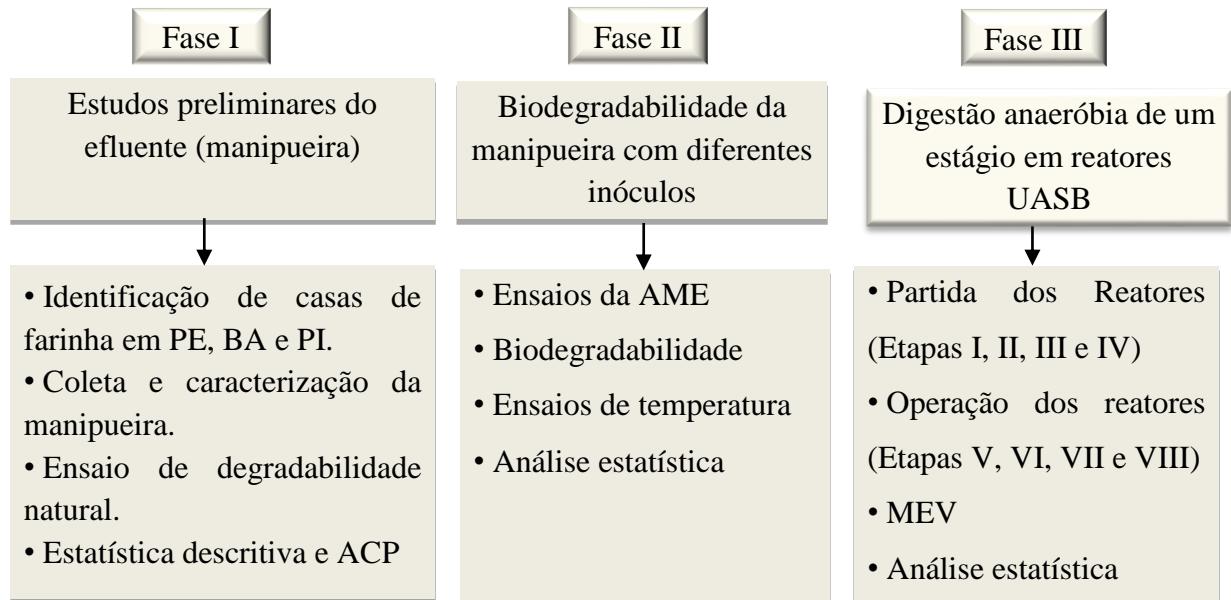


Figura 4 – Resumo das principais fases metodológicas do trabalho de pesquisa.

3.1 MÉTODOS ANALÍTICOS

Em todas as fases da pesquisa as coletas e análises físico-químicas foram realizadas conforme métodos analíticos e recomendações do *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e métodos auxiliares conforme Tabela 10.

Além da determinação da DQO total descrita pelo *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), foi realizada a determinação da DQO filtrada (DQO_F). Segundo Chernicharo (2007), alternativamente à filtração, pode-se proceder a centrifugação da amostra e determinar a DQO do sobrenadante também denominada de DQO filtrada (DQO_F). Assim, considerando a alta concentração de materiais sólidos da manipueira adotou-se o processo de centrifugação da amostra a 3500 rpm por 30 minutos submetendo posteriormente o sobrenadante aos procedimentos da APHA (2005).

O método de Kapp foi adotado para determinação dos AGV seguindo recomendação de Ribas *et al.* (2007) e de Nunes *et al.* (2015) que avaliaram as metodologias de Kapp, DiLallo e DiLallo Modificado, verificando quais apresentavam melhores resultados e se havia

diferenças significativas ao centrifugar ou não amostras de manipueira oriunda de casas de farinha antes e após a degradação anaeróbia.

Por verificarem não haver diferenças estatísticas significativas nos valores de AGV ao nível de significância de 0,05, entre os métodos avaliados e por ser o método de Kapp o que apresentou melhores resultados quando comparados aos valores de ácidos obtidos por cromatografia, destacando-se para a determinação de alcalinidade a bicarbonato, com menor tempo de execução e reduzidos procedimentos, principalmente sem centrifugar a amostra, as autoras o recomendaram.

Tabela 10 – Parâmetros e métodos analíticos utilizados na pesquisa.

Parâmetros	Métodos
pH	Potenciométrico
Temperatura	Sonda Horiba
Oxigênio Dissolvido	Sonda Horiba
Demandânia Química de Oxigênio	Colorimétrico - Refluxo fechado 5220 D ⁽¹⁾
Demandânia Bioquímica de Oxigênio	Respirômetro Manométrico 5210 D ⁽¹⁾
Sólidos Totais Fixos e Voláteis	Método Gravimétrico 2540 ⁽¹⁾
Sólidos Sedimentáveis	Físico utilizando Cone de Imhoff
Alcalinidade Total e Parcial	Potenciométrico ⁽²⁾
Ácidos Graxos Voláteis	Potenciométrico ⁽²⁾
Cianeto total	Espectrofotométrico, Essers <i>et al.</i> (1993)
Glicose	Espectrofotométrico, Dubois <i>et al.</i> (1956)
Produção de metano	Medição direta metano (Aquino <i>et al.</i> , 2007)
Bactérias heterotróficas	Método 9215 B ⁽¹⁾
Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio	Fotometria de chama
Cobre, Ferro Manganês e Zinco	Absorção atômica
Nitrogênio total (N-NH ₄ ⁺), NTK	4500-NTK B ⁽¹⁾
Nitrogênio amoniacal (NH ₃)	4500-NH ₃ C ⁽¹⁾
Fósforo total	4500-P ⁽¹⁾ Digestão com persulfato ácido

⁽¹⁾ Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005)

⁽²⁾ Kapp (descrito por Ribas *et al.*, 2007);

3.1.1 Quantificação de metano

Foi realizada pelo método volumétrico de Medição Direta do Volume de Metano lavando-se o biogás proveniente do frasco reator através da mangueira de cristal, em uma solução de soda a 3,0% para absorção do CO₂ e o volume de metano produzido foi aferido medindo-se o volume de solução de hidróxido deslocado pelo gás lavado, conforme descrito por Aquino *et al.* (2007).

3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Ao final dos ciclos experimentais foram retiradas amostras da biomassa contida nos reatores para caracterização por meio de exames em Microscópio eletrônico de varredura (MEV), com a finalidade de distinguirem-se as principais morfologias celulares presentes na biomassa.

Adaptando-se a metodologia de Araújo *et al.* (2003), amostras de 0,5 mL de lodo foram fixadas com tampão fosfato (pH 7,3) contendo glutaraldeído 25%, por 2 h a 4 °C. Após a fixação, fez-se a desidratação com soluções de etanol lavando-se as amostras 6 vezes, em intervalos de 10 min, com concentrações crescentes (45, 70, 80, 95 e 100% v/v).

Essas amostras foram fixadas em suportes de alumínio (*stubs*) com fita de carbono dupla face e secas a 30 °C em estufa, por 2 horas. Em seguida, as amostras foram cobertas com uma camada de ouro de 20 nm de espessura, no Sputter Quorum Modelo Q 150R ES, com corrente de 15 mA e tempo de metalização de 90 segundos. As observações foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura VEGA3 TESCAN. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Raio X da UNIVASF.

3.1.3 Análises estatísticas

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente no programa computacional ASSISTAT (Versão 7.7 beta®), sendo submetidos ao teste de normalidade por meio de Análise de Variância (ANOVA) aplicando-se os testes de homocedasticidade de Shapiro-Wilk (W), Kolmogorov-Smirnov (D), Cramér-von Mises (W2), Lilliefors (D) e Watson (U2). O programa gera como resultado o *p*-valor que deve ser maior que (1- α) sendo α o intervalo de confiança, para que a hipótese seja aceita.

Em seguida realizou-se o teste de hipótese de Tukey e Duncan para a série de dados paramétricos ou que apresentaram uma distribuição normal. Para os dados não paramétricos ou aqueles que seguem um distribuição estatística diferente da distribuição normal foram aplicados o teste de Kruskal-Wallis para comparações de três ou mais grupos independentes, e o teste de Mann-Whitne, para comparações de dois grupos independentes. O resumo dos tratamentos estatísticos aplicados aos dados encontra-se descrito no fluxograma da Figura 5.

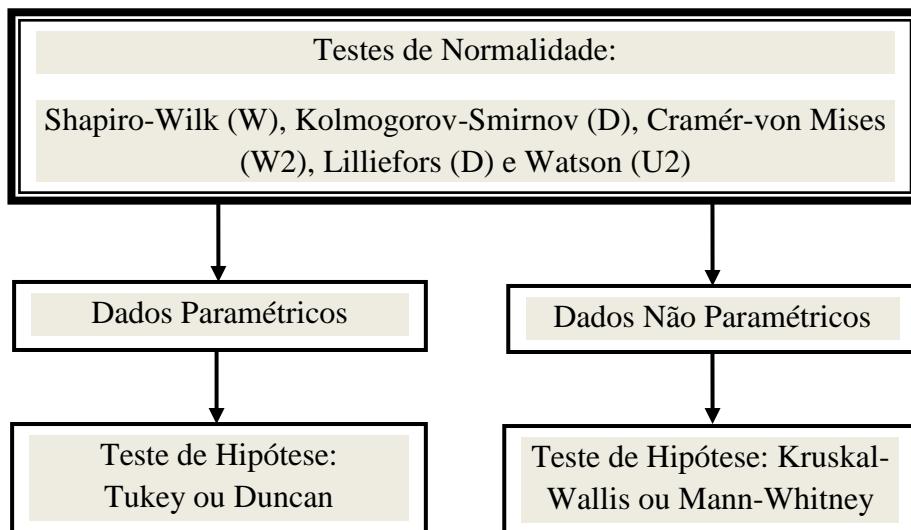


Figura 5 - Resumo dos tratamentos estatísticos aplicados aos dados.

- Análise de Componentes Principais

Os dados da caracterização da manipueira foram submetidos a técnica estatística multivariada de Análise de Componentes Principais (PCA), utilizando-se o software STATISTIC™ 7.0. Os elementos foram organizados numa matriz composta por 17 linhas representando as amostras de manipueira e 9 colunas com as variáveis estudadas: DQO, DBO, ST, pH, cianeto, AT, AGV e nitrogênio total (N), obtendo-se agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis.

3.2 FASE I: ESTUDOS PRELIMINARES DA MANIPUEIRA

Na fase I foram identificadas, visitadas e georreferenciadas para posterior coleta de amostras da manipueira, casas de farinha em municípios da região do Submédio São Francisco, nos Estados de Pernambuco (Petrolina, Araripina e Orocó), Bahia (Juazeiro, Curaçá e Várzea da Roça) e Piauí (Marcolândia e Simões).

3.2.1 Coleta e caracterização da manipueira

As amostras de manipueira foram coletadas diretamente abaixo das prensas de mandioca ralada, acondicionadas em frascos de polietileno de 5 L e transportadas sob refrigeração aos Laboratórios de Engenharia Ambiental da UnivASF em Juazeiro, BA e Laboratório de Química Ambiental da Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, sendo então

deixadas em repouso por 2 horas para a decantação e separação do amido residual e posterior processamento analítico.

A caracterização da manipueira foi realizada através dos parâmetros físico-químicos e nutrientes conforme Tabela 10.

3.2.2 Ensaio de degradabilidade natural da manipueira

No intuito de verificar possíveis variações na composição da manipueira ao longo do tempo, simulando condições naturais de armazenamento das casas de farinha, foi realizado um ensaio de biodegradabilidade natural.

O ensaio consistiu-se no armazenamento da manipueira sem refrigeração, em condição de repouso e ao abrigo da luz solar, em três tambores de Policloreto de vinila (PVC) de 200 L e abertos. Em intervalos de 3, 5, 10 e 15 dias foram coletadas amostras dos tambores e analisados o OD, DQO, DBO₅, pH, T, ST, sólidos sedimentáveis (SS), alcalinidade total (AT) e cianeto total (CN). As amostras foram retiradas sem agitação e a cerca de 15 cm da superfície.

3.3 FASE II: BIODEGRADABILIDADE COM DIFERENTES INÓCULOS

Concluídas as etapas da fase I foram iniciadas as atividades da fase II, conforme detalhamento no fluxograma da Figura 6, a qual constou dos seguintes experimentos: ensaios da AME para diferentes inóculos (lodo sanitário, rúmen caprino e rúmen bovino), avaliação da biodegradabilidade da manipueira sob a influência dos inóculos, e o teste de temperatura com o inóculo ruminal que obteve o melhor desempenho da AME, bem como na melhor concentração indicada pelo teste de biodegradabilidade.

3.3.1 Ensaios de atividade metanogênica específica dos inóculos

Foram utilizados três inóculos: lodo anaeróbio, rúmen caprino e rúmen bovino. O lodo anaeróbio foi oriundo de reator tipo UASB que tratava esgotos domésticos na Estação de Tratamento de Esgotos do bairro de Mangueira localizada na cidade de Recife, PE. Os rúmens de caprinos e bovinos, foram coletados diretamente do pré estômago dos animais durante o processo de visceração, no Matadouro Municipal de Juazeiro, BA, acondicionados a 4 °C e transportados ao laboratório, sendo então filtrados em gaze para posterior análises químicas.

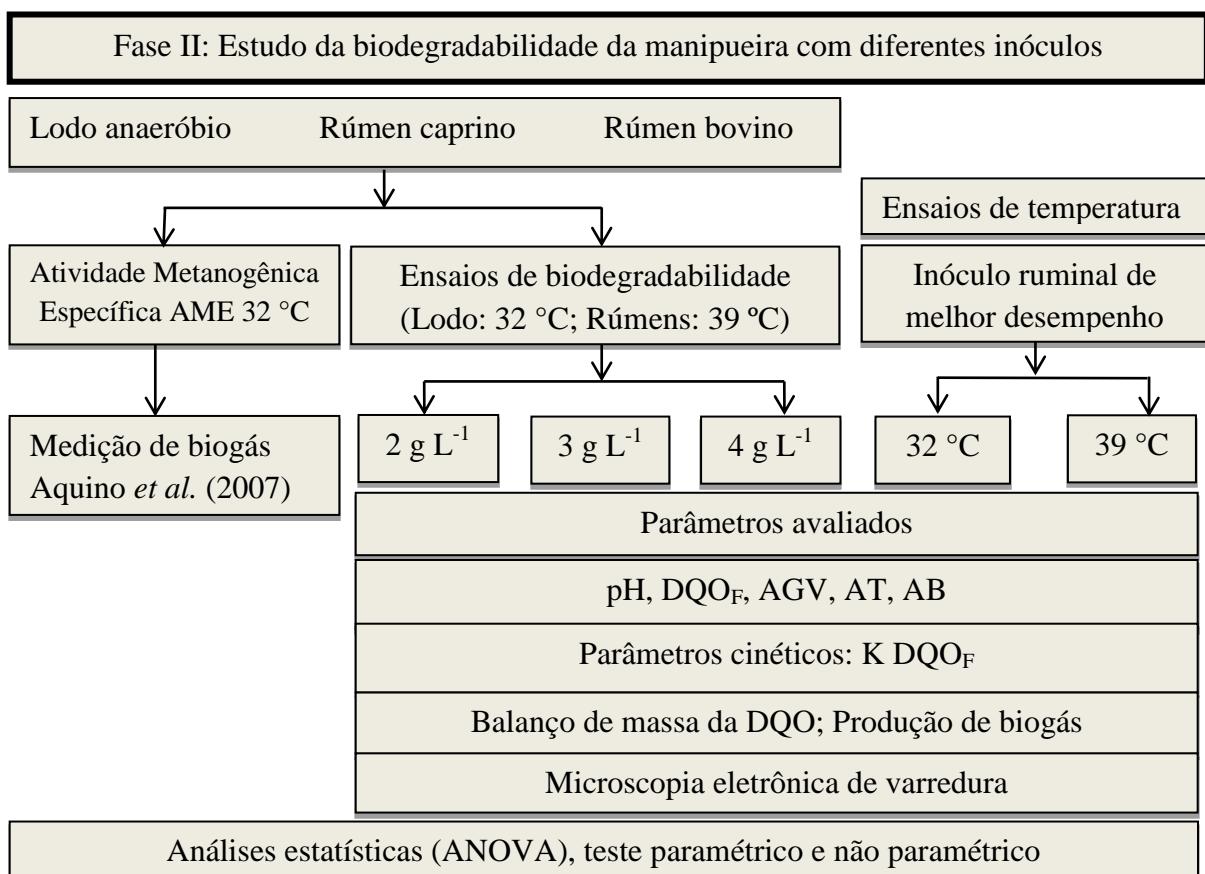


Figura 6 – Fluxograma metodológico detalhado dos experimentos realizados na fase II.

Para os ensaios da AME foi utilizada a metodologia Florêncio *et al.*, (1993). Utilizou-se frascos reatores triplicatas de 1,3 L, com volume de *headspace* de 20% (AQUINO *et al.*, 2007) e vedados com septos de borracha adaptando-se uma seringa conectada a uma mangueira de cristal para transporte do biogás (Figura 7). Os frascos reatores juntamente com frascos controles, sem a presença do substrato, foram incubados em sala mantida a 32 ± 2 °C por aquecedor e agitados manualmente (Souto *et al.*, 2010) a cada 12 horas.

O valor da atividade metanogênica específica máxima de cada inóculo ($\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1} \text{SSV d}^{-1}$) foi calculado a partir das produções máximas de metano em 24 horas, conforme Equação 2:

$$\text{AME} = \frac{\text{V}_{\text{CH}_4}/t}{f.\text{SSV.V}_u} \quad (2)$$

em que,



Figura 7 – Aparato experimental utilizado nos ensaios da AME.

V_{CH_4} : volume máximo de metano produzido no intervalo de tempo considerado (L)

t : intervalo de tempo considerado (dias)

f : fator de conversão estequiométrico (0,390 L CH₄/g DQO, a 30 °C)

SSV : concentração da biomassa (g L⁻¹)

V_u : volume útil do frasco (L)

3.3.2 Ensaios de biodegradabilidade anaeróbia da manipueira com diferentes inóculos

Como substrato aos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia, utilizou-se manipueira coletada sob a prensa, e oriunda de uma casa de farinha localizada na sede da cidade de Araripina em função da fácil acessibilidade e produção constante. A manipueira e os inóculos (lodo sanitário anaeróbio, rúmen caprino e rúmen bovino) foram caracterizados conforme item 3.1.

Os ensaios foram conduzidos em frascos reatores de 0,130 L, usando 0,104 L de volume útil, atendendo ao recomendado por Aquino *et al.* (2007) de 20% de *headspace*. Três concentrações de biomassa foram testadas (2, 3 e 4 g L⁻¹) para cada tipo de inóculo caracterizando assim 9 tratamentos (Tabela 11), todos em triplica.

Tabela 11 – Condições experimentais dos ensaios de biodegradabilidade.

Tratamentos	Biomassa do inóculo (g VSS L ⁻¹)	Inóculo	Substrato (2 g DQO L ⁻¹)
T1	2	Lodo anaeróbio	Manipueira
T2	3	Lodo anaeróbio	Manipueira
T3	4	Lodo anaeróbio	Manipueira
T4	2	Rúmen caprino	Manipueira
T5	3	Rúmen caprino	Manipueira
T6	4	Rúmen caprino	Manipueira
T7	2	Rúmen bovino	Manipueira
T8	3	Rúmen bovino	Manipueira
T9	4	Rúmen bovino	Manipueira

A manipueira foi adicionada aos frascos reatores, após 24 horas da adição dos inóculos e nutrientes, para proporcionar adaptação dos micro-organismos ao meio. As concentrações de macro e micro nutrientes, mantidas em cada frasco reator (por litro) considerando-se as necessidades nutricionais dos micro-organismos do lodo (FLORÊNCIO *et al.*, 1993) e do rúmen (HU; YU, 2006) encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentrações de macro e micro nutrientes mantidas em cada frasco reator.

Nutrientes	(mg L ⁻¹)
NH ₄ Cl	56,0
K ₂ HPO ₄	50,4
MgSO ₄ .7H ₂ O	20,0
CaCl ₂	1,4
NaHCO ₃	80,0
FeCl ₂ .4H ₂ O	400,0
ZnCl ₂	0,010
MnCl ₂	0,10
NiCl ₂	0,028
H ₃ BO ₃	0,01
CuCl ₂ .2 H ₂ O	0,0076
CoCl ₂ .6 H ₂ O	400,00
AlCl ₃ .6 H ₂ O	0,018
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4 H ₂ O	0,010
EDTA	200
HCl	200*

Fonte: Florêncio *et al.* (1993); * μL L⁻¹

No dia 0 todas as triplicatas foram preparadas simultaneamente, para serem analisadas nos 0, 1, 3, 5, 7, 9 e 11 dias. O método seguiu a metodologia de Amorim *et al.* (2013), que consiste em remover um conjunto de triplicata a cada intervalo de tempo estabelecido para amostragem e análise, preparando-se também frascos controles sem a adição do substrato.

Os frascos reatores foram vedados com septos de borracha e lacre de alumínio, sendo adaptadas aos septos seringas de 15 mL, para coleta e medição do biogás. Segundo Pontes (2003), ao conectar a seringa ao frasco por meio de uma agulha a pressão interna do frasco iguala-se à pressão atmosférica (considerando-se o atrito entre êmbolo e seringa próximo a zero), o volume de biogás produzido ocupa a seringa graduada, podendo, então, ser medido.

Os frascos contendo lodo e rúmen foram acondicionados em incubadora Modelo Q316M4 a 32 e 39 ± 2 °C, respectivamente (Figura 8), sendo esta última a temperatura ótima para os micro-organismos do ecossistema ruminal conforme Hook *et al.* (2010).



Figura 8 – Ensaios de biodegradabilidade anaeróbica.

Foram efetuadas agitação manual a cada 12 horas, conforme Souto *et al.* (2010), em todos os frascos incubados e a cada 48 horas os seguintes parâmetros foram analisados, conforme metodologia da Tabela 10: pH, DQO bruta ou DQO total (DQO), DQO_F, alcalinidade total e ácidos graxos voláteis (AGV) em g Ácido acético L⁻¹ (g HAc L⁻¹).

3.3.3 Parâmetros utilizados na avaliação de desempenho da biodegradabilidade e dos reatores

3.3.3.1 Eficiência de remoção da matéria orgânica

Segundo Chernicharo (2007) uma forma de se expressar a tratabilidade de um efluente é através da DQO biodegradável, definida como a parcela da DQO total presente no efluente que pode ser degradada biologicamente em condições anaeróbias. Uma boa parte dos compostos presentes nos efluentes não são originalmente solúveis compondo uma parcela correspondente a DQO insolúvel ou particulada e enfatiza que há maior significado em se trabalhar com a parcela correspondente a DQO solúvel, pois assim é possível identificar a parcela de DQO utilizada para crescimento celular.

Dessa forma, neste trabalho será utilizada para fins de análises e avaliações a DQO filtrada (DQO_F), a qual segundo Chernicharo (2007) pode ser determinada por centrifugação da amostra. A eficiência de remoção (ER) de matéria orgânica foi então determinada conforme Equação 3, em termos de DQO filtrada (DQO_F) assim como de carboidratos (glicose), sendo este último nos ensaios de temperatura da fase II e na fase III da pesquisa.

$$ER (\%) = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 \quad (3)$$

na qual,

S_0 : concentração do substrato afluente (g L^{-1})

S : concentração do substrato efluente (g L^{-1})

3.3.3.2 Coeficiente cinético de consumo de matéria orgânica

Segundo Teixeira *et al.* (2008) a quantificação de matéria orgânica é feita por parâmetros usuais como a demanda química de oxigênio (total ou filtrada) a qual tem sido o parâmetro chave para o desenvolvimento de modelos matemáticos que diferenciam a matéria orgânica em termos de biodegradabilidade.

Assim, para avaliar a taxa de consumo de matéria orgânica durante os ensaios de biodegradabilidade nos frascos reatores foi determinada a constante K através da Equação (4), com base em Teixeira *et al.* (2008) e Pontes (2003) que testando reator UASB, em escala piloto, obtiveram que a cinética de primeira ordem foi a que melhor se ajustou aos resultados obtidos para remoção de DQO.

$$(-r) = -\frac{ds}{dt} = K \cdot S \quad (4)$$

$$\frac{ds}{s} = -K dt \quad (5)$$

Integrando o primeiro membro da equação entre S_0 e S e o segundo entre 0 e t , tem-se:

$$S = S_0 \cdot e^{-Kt} \quad (6)$$

nas quais,

r : velocidade de reação ($\text{g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$)

S_0 : concentração de matéria orgânica expressa em DQO do substrato afluente (g L^{-1})

S : concentração de matéria orgânica expressa em DQO do substrato efluente (g L^{-1})

t : tempo (d)

K : constante de velocidade para reação de primeira ordem (d^{-1}).

3.3.3.3 Volume teórico de metano

De acordo com Chernicharo (2007), o volume teórico de metano (V_{TCH4}) pode ser obtido através da razão entre a carga de DQO removida do reator e convertida em metano ($\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ d}^{-1}$) e o fator de correção para a temperatura operacional do reator $f(T)$ (g DQO L^{-1}), como seguem as Equações 7, 8 e 9.

$$V_{TCH4} = \frac{\text{DQO}_{\text{CH}_4}}{f(T)} \quad (7)$$

$$\text{DQO}_{\text{CH}_4} = Q \times (S_0 - S) - Y_{\text{obs}} \times Q \times S_0 \quad (8)$$

$$f(T) = \frac{P \times K_{\text{DQO}}}{R \times (273 + T)} \quad (9)$$

nas quais,

V_{TCH4} : volume teórico de metano (L)

DQO_{CH_4} : massa de DQO removida do reator e convertida em metano ($\text{g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ d}^{-1}$)

$f(T)$: fator de correção para a temperatura operacional do reator (g DQO L^{-1})

Q : vazão afluente (L d^{-1})

S_0 : concentração de DQO afluente (g DQO L^{-1})

S : concentração de DQO efluente (g DQO L^{-1})

Y_{obs} : coeficiente de produção de sólidos no sistema, em termos de DQO (0,11 a 0,23 g DQO_{lodo} g⁻¹ DQO_{aplicada})

P : pressão atmosférica local (1 atm)

K_{DQO} : DQO correspondente a um mol de CH₄ (64 g DQO mol⁻¹)

R : constante dos gases (0,08206 atm L (mol K)⁻¹)

T : temperatura operacional do reator (°C)

O volume de metano teórico (V_{TCH_4}) em todas as fases dos experimentos foi obtido aplicando-se o coeficiente de produção de sólidos no sistema, adotando-se o valor de Y_{obs} de 0,15 kgDQO_{lodo} kg⁻¹DQO_{aplicada} (CHERNICHARO, 2007).

3.3.3.4 Rendimento de metano em relação ao metano teórico

Com o volume de metano efetivamente medido nos experimentos (V_{CH_4}) e com o volume teórico de metano (V_{TCH_4}) obtidos, calculou-se a rendimento de metano em relação ao metano teórico (R_{CH_4}) pela Equação 10:

$$R_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{(V_{TCH_4})} \times 100 \quad (10)$$

na qual,

R_{CH_4} : rendimento de metano em relação ao metano teórico (%)

V_{CH_4} : volume de metano efetivamente medido nos experimentos (L)

V_{TCH_4} : volume teórico de metano (L)

3.3.3.5 Taxa de produção de metano

A taxa de produção de metano (T_{CH_4}) foi determinada em L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem} pela relação entre volume de metano efetivamente produzido e medido e a massa de DQO removida do sistema conforme Equações 11 e 12:

$$T_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{DQO_{rem}} \quad (11)$$

$$DQO_{rem} = (DQO_{Af} - DQO_{Ef}) \times Q_{reactor} \quad (12)$$

nas quais,

T_{CH_4} : taxa de produção de metano ($L\ CH_4\ g^{-1}\ DQO_{rem}$)

V_{CH_4} : volume de metano efetivamente produzido e medido (L)

DQO_{rem} : massa de DQO efetivamente removida do sistema (g)

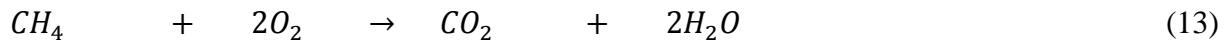
DQO_{Af} : concentração de DQO afluente ($g\ L^{-1}$)

DQO_{Ef} : concentração de DQO efluente ($g\ L^{-1}$)

Q_{reator} : vazão do reator ($L\ h^{-1}$) ou volume do frasco-reactor (L)

3.3.3.6 Taxa de produção de metano teórico

De acordo com Metcalf; Eddy (2003) o balanço de DQO pode ser usado para avaliar as transformações na DQO durante a digestão anaeróbia. Ao invés de contabilizar oxigênio, a DQO removida pode ser contabilizada pela produção de metano, determinando-se a DQO equivalente do metano por estequiometria. O DQO do metano é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar o metano a dióxido de carbono e água, conforme Equação 13.



Ou seja, 1 mol de metano requer dois moles de oxigênio para sua completa oxidação a gás carbônico e água. Logo, a cada 16 gramas de CH_4 produzido são removidas 64 gramas de DQO do efluente.

Nas condições normais de temperatura e pressão ($0\ ^\circ C$ e $1\ atm$), um mol de metano ocupa 22,7 litros, logo corrigindo a temperatura através da equação geral dos gases (Equação 14),

$$\frac{P_1 x V_2}{T_1} = \frac{P_2 x V_2}{T_2} \quad (14)$$

O volume de CH_4 por mol será de 25,19 L para temperatura de $30\ ^\circ C$ e $1\ atm$ e de 26,03 para $39\ ^\circ C$ e $1\ atm$, o que equivale a uma taxa de produção de metano teórico (T_{CH_4}) de 0,394 L de CH_4 para cada grama de DQO removida ($0,394\ L\ g^{-1}DQO_{rem}$), e de 0,405 L $CH_4\ g^{-1}DQO_{rem}$ para os ensaios com lodo ($32\ ^\circ C$) e rúmen ($39^\circ C$) respectivamente.

3.3.3.7 Balanço de demanda química de oxigênio

A DQO aplicada ao sistema anaeróbio é o somatório das parcelas correspondentes à DQO convertida em biomassa, à DQO transformada em metano e à DQO remanescente presente no efluente. Logo a parcela correspondente a DQO removida pela digestão anaeróbia (DQO_{rem}) é o somatório da DQO convertida a metano (DQO_{CH_4}) e outros gases e a DQO convertida em biomassa (DQO_{biom}) (METCALF; EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007). Portanto, a DQO da biomassa (DQO_{biom}) pode ser obtida conforme Equação 15. A DQO devido a H_2S e NH_3 , não foi considerada neste balanço de DQO.

$$DQO_{biom} = DQO_{rem} - DQO_{CH_4} \quad (15)$$

nas quais,

DQO_{biom} : massa de DQO da biomassa (g)

DQO_{rem} : massa de DQO efetivamente removida do sistema pela digestão anaeróbia (g)

DQO_{CH_4} : DQO removida e transformada em metano (g) obtida através da Equação 8.

Compondo a fração de DQO não removida de acordo com Chernicharo (2007), está a parcela de DQO ainda presente como ácidos orgânicos voláteis que não foram convertidos em metano e a DQO recalcitrante ou que não pode ser degradada pelos micro-organismos. Assim, por aproximação, neste trabalho para efeitos de balanço de DQO, esta parcela de DQO não removida foi adotada como a parcela de DQO remanescente no efluente como ácidos orgânicos voláteis ou DQO_{AGV} , sendo, portanto equivalente a DQO_F Efluente.

3.3.3.8 Carga orgânica volumétrica

A COV representa a quantidade (massa) de matéria orgânica aplicada diariamente ao reator, por unidade de volume do mesmo (Equação 16) ou a relação entre a concentração do substrato e o TDH (Equação 17).

$$COV = \frac{Q \times S}{V} \quad (16)$$

$$COV = \frac{S}{TDH} \quad (17)$$

nas quais:

COV: carga orgânica volumétrica (g DQO L⁻¹ d⁻¹)

Q: vazão (L d⁻¹)

S: concentração do substrato afluente, em geral DQO ou DBO (g DQO L⁻¹)

V : volume útil do reator (L)

TDH: dia (d)

3.3.3.9 Cálculos do potencial energético gerado pelo metano

Para a determinação da quantidade de energia equivalente ao metano gerado, utilizou-se a média da massa de DQO removida por dia (g DQO_{rem} d⁻¹) e a relação estequiométrica em que 1 mol de CH₄ equivale a 64 g de DQO_{rem}, calculando-se a quantidade de moles de CH₄ por dia. Considerando que o poder calorífico do metano é de 191,5 Kcal mol⁻¹ (ALBUQUERQUE, 2014), foi calculado a quantidade de energia gerada por dia (Kcal d⁻¹) e então determinada a energia específica por kg de DQO aplicada ou afluente (kcal kg⁻¹DQO_{afluente}).

3.3.4 Efeito da temperatura de incubação na atividade microbiana ruminal

Para finalizar a fase II foi realizado ensaio de biodegradabilidade da manipueira, nas mesmas condições descritas no item 3.3.2, porém testando-se duas temperaturas, 32 e 39 ± 2 °C, e utilizando como inóculo apenas o conteúdo ruminal que apresentou melhor desempenho de AME e de biodegradabilidade, bem como utilizando a melhor concentração encontrada entre as estudadas. Foi adotado o tempo de digestão de 192 horas (8 dias) para todos os frascos reatores. A medição do biogás foi diária e realizada pelo método volumétrico de Aquino *et al.* (2007).

A biodegradabilidade nos ensaios com diferentes inóculos foi avaliada através da eficiência de remoção (*ER*) de matéria orgânica (Equação 3), do rendimento de metano em relação ao metano teórico (*R_{CH4}*) (Equação 10) e da taxa de produção de metano (*T_{CH4}*) em L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem} (Equação 11). Para o teste de temperatura foi avaliado eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO e glicose (Equação 3), ST, STV, SSV e produção de metano.

3.4 FASE III: DIGESTÃO ANAERÓBIA DA MANIPUEIRA EM REATORES UASB

O experimento nesta fase teve a finalidade de avaliar a digestão anaeróbia da manipueira de farinheiras em reatores UASB em escala de bancada, operados em uma fase e

fluxo contínuo, para remoção de matéria orgânica e produção de biogás, avaliando-se também a morfologia da biomassa formada nos reatores.

3.4.1 Reatores contínuos em escala de bancada

Três reatores do tipo UASB, denominados de reator 1 (R1), reator 2 (R2) e reator 3 (R3), foram construídos em acrílico com diâmetro externo de 120 mm e diâmetro interno de 110 mm, contendo separador trifásico e defletores de gases. A altura útil dos reatores foi de 400 mm, que correspondeu a um volume útil de 3,14 L.

A alimentação dos reatores deu-se através de duas bombas peristálticas (MasterFlex L/S Cole Parmer). A Figura 9a apresenta a representação esquemática do sistema e a 9b o sistema de bancada utilizado no experimento.

3.4.2 Substrato utilizado: manipueira

A manipueira utilizada nesta fase foi oriunda da mesma casa de farinha em que foi coletada amostra para os experimentos da fase II em Araripina, PE. Foi coletada em duas amostragens e caracterizada seguindo procedimentos do *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e métodos auxiliares descritos no item 3.1.

Para fins de alimentação dos reatores, a manipueira foi armazenada no Laboratório de Engenharia Ambiental da UnivASF, Juazeiro, BA, em reservatórios plásticos de polipropileno (200 L), mantidos refrigerados a 18 °C antes do uso, a fim de preservar as características físico-químicas, bem como permanecer em repouso para decantação do amido.

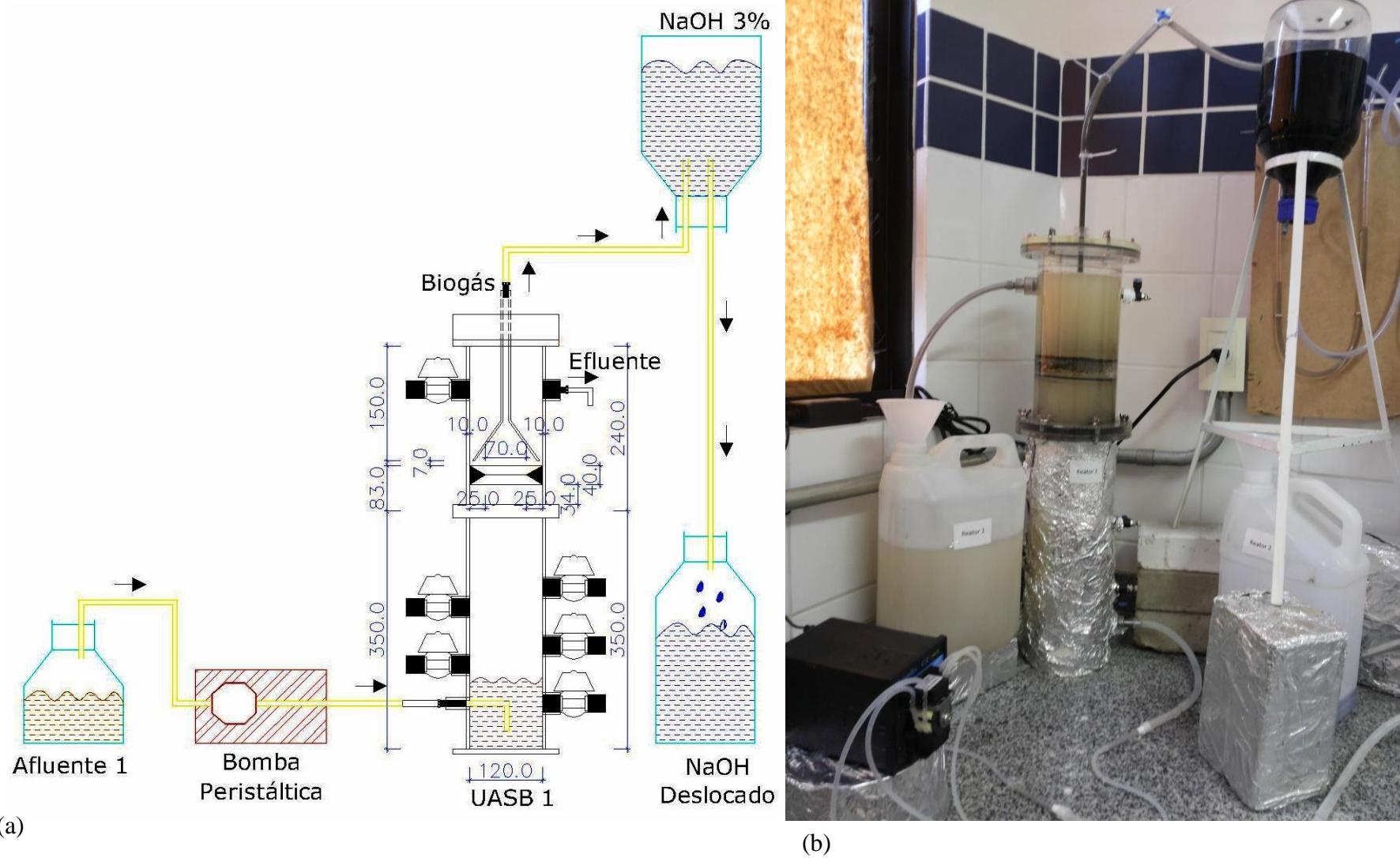


Figura 9 – Representação esquemática do (a) sistema e (b) aparato experimental utilizado na pesquisa.
Fonte: Autor, 2015.

3.4.3 Procedimento experimental da fase III: partida e operação dos reatores

Compondo a fase III da pesquisa, conforme descrito no fluxograma da Figura 4 foram executados experimentos em oito etapas, compostas pela partida e operação dos reatores, conforme a ordem apresentada no fluxograma da Figura 10.

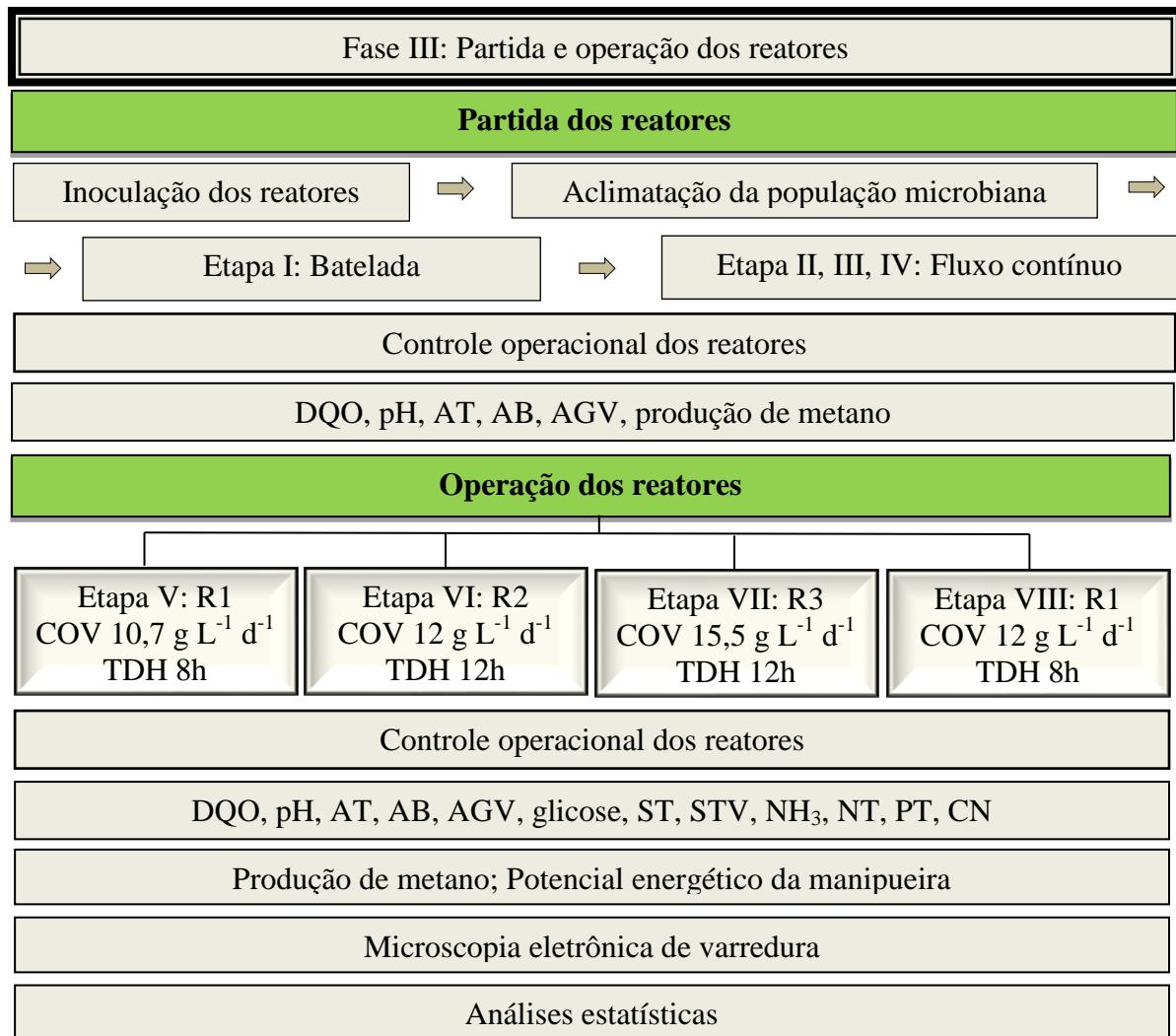


Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental da fase III.

3.4.3.1 Inoculação dos reatores e aclimatação da população microbiana

Durante o processo de partida, os três reatores foram inoculados com lodo anaeróbio oriundo de reator tipo UASB que trata esgotos sanitários na Estação de Tratamento de Esgotos do bairro da Mangueira em Recife, PE. Foi adotado o volume de inóculo equivalente a 30% do volume útil do reator (3,14 L), que correspondeu a aproximadamente 1,0 L de lodo

e carga biológica de 12 kg SSV m⁻³ de reator, estando dentro da faixa recomendada por Lettinga *et al.* (1983).

A aclimatação foi realizada a temperatura ambiente (30 ± 2 °C) em duas etapas, sendo a etapa I em regime de batelada, seguida pela etapa II em fluxo contínuo. Na etapa I, a biomassa inoculada nos reatores recebeu nutrientes e o substrato (manipueira). Em cada reator foram adicionados 0,7 L de solução de nutrientes ($\approx 20\%$ do volume útil do reator), conforme Tabela 12 (item 3.3.2).

Em seguida, completando o volume útil dos reatores foi adicionada manipueira a uma concentração de 1,5 g DQO L⁻¹, seguindo as recomendações de Letinga *et al.* (1983) e estudos de Mai (2006), nos quais os melhores resultados obtidos na partida de UASB tratando manipueira, se deram com concentrações de DQO de 1,5 g DQO L⁻¹. Desta forma, postos nos reatores biomassa, solução de nutrientes e manipueira, os mesmos permaneceram em regime de batelada, sem agitação, por 5 dias. Neste período foram monitorados pH, DQO e AGV a cada 48 horas.

Posteriormente, compondo a etapa II, os três reatores passaram a operar em fluxo contínuo, e mesma COV (1,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹) por 4 dias, com TDH de 1 dia. O aumento da carga orgânica foi progressivo e sempre que a redução de DQO atingiu no mínimo 60%. A COV foi então aumentada de 1,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹ para 3,0 g DQO L⁻¹ d⁻¹ mantendo-se TDH de 1d (etapa III) por 7 dias. Em seguida a COV foi dobrada para 6,0 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e o TDH foi reduzido para 18,5 h (etapa IV), tendo esta etapa duração de 10 dias.

Com o objetivo de observar se o sistema apresentava capacidade em produzir efeito de tamponamento, não foi utilizado alcalinizante, apenas o bicarbonato utilizado na composição dos nutrientes adicionados na etapa I da batelada, que resultou em 0,05 g HCO₃⁻ L⁻¹ ou 0,2 g HCO₃⁻ L⁻¹ d⁻¹. A Tabela 13 resume os procedimentos descritos.

3.4.3.2 Condições de operação dos reatores

Ao fim da etapa IV, prosseguiram-se as etapas com aumento das COV, diminuição do TDH, e suplementação de alcalinidade conforme detalhado na Tabela 14. Considerando resultados de Torres *et al.* (2005) foi utilizado o bicarbonato de sódio, sendo a dosagem definida em função da manutenção do pH afluente, na faixa de 6,3 a 7,8 (SANT'ANNA JR, 2010), o que resultou em dosagens de 1,2 g HCO₃⁻ DQO⁻¹apl para as COV de 10,7 e 12 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e de 1,5 g HCO₃⁻ DQO⁻¹apl para a COV de 15,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

Tabela 13 - Resumo dos procedimentos e condições adotados para a partida dos reatores R1, R2 e R3 (etapas I, II, III e IV).

Partida dos Reatores							
Inoculação dos reatores R1, R2 e R3			Aclimatação da população microbiana em função do TDH e COV				
			Etapa I - Batelada 5 d			Etapas – Fluxo contínuo	
Inóculo	Volume do inóculo (L)	Carga biológica (g SSV L ⁻¹ . r)	Volume de manipueira (L)	COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	Nutrientes (L)	Período de duração (d)	Etapa : COV : TDH Período de duração (d)
Lodo anaeróbio	1	12	1,44	1,5	0,7	5	II: 1,5 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ : 1d 4 III: 3,0 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ : 1d 7 IV: 6,0 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹ : 18,5h 10

Tabela 14 - Condições operacionais dos reatores adotadas nas etapas de operação V, VI, VII e VIII.

Etapa	Reator	TDH (h)	COV (DQO _F) (g L ⁻¹ d ⁻¹)	COV (DQO _T) (g .L ⁻¹ .d ⁻¹)	gHCO ₃ ⁻ /DQO _{apl}	Duração da fase (d)	Total de dias de operação do reator ¹
V	R1	8	9,6	10,7	1,2	12	38 (26 + 12)
VI	R2	12	11,0	12,0	1,2	12	38 (26 + 12)
VII	R3	12	15,0	15,5	1,5	12	38 (26 + 12)
VIII	R1	8	10,4	12,0	1,2	28	60 (26+ 12+22)

*COV média durante os ciclos

¹Total de dias de operação de cada reator desde a partida.

As velocidades ascensionais dos reatores foram de 0,05 m h⁻¹ para o Reator 1 com TDH de 8 horas e de 0,032 m h⁻¹ para os Reatores 2 e 3, TDH 12 horas.

3.4.3.3 Controle operacional e avaliação de desempenho dos reatores

Para o controle operacional dos reatores, foi monitorada, a vazão dos reatores, a produção de metano, parâmetros físico-químicos dos afluentes e dos efluentes. Para a partida dos reatores (etapas I, II, III e IV) foram avaliados DQO, pH, AT, AB, AGV e produção de metano diariamente. As frequências de avaliação das variáveis durante as etapas V, VI, VII e VIII estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Variáveis e frequência de avaliação dos reatores.

Variáveis avaliadas	Frequência de avaliação	
	Afluente	Efluente
DQO _F	A cada 48 h	Diária
Alcalinidade bicarbonato e total	A cada 48 h	Diária
AGV	A cada 48 h	Diária
pH		Diária
ST, STF, STV		3 x semana
Cianeto Total		3 x semana
Fósforo Total		3 x semana
Nitrogênio Total		3 x semana
Nitrogênio amoniacal		3 x semana
Glicose		3 x semana
Vazão dos reatores	A cada 48 h	
Produção de metano		Diária

O desempenho e estabilidade dos reatores foram acompanhados através de cálculos da eficiência de remoção de DQO_F, glicose, ST, STV e cianeto total, além da relação AGV/AT, do rendimento do metano em relação ao metano teórico (R_{CH_4}) e da taxa de produção de metano (T_{CH_4}) conforme Equações descritas no item 3.3.3.

4 RESULTADOS

4.1 FASE I: ESTUDOS PRELIMINARES DA MANIPUEIRA

4.1.1 Variedades da mandioca em Pernambuco, Bahia e Piauí

A identificação da localidade de coleta das amostras de manipueira, a variedade da mandioca processada e o código do Banco de Germoplasma da Mandioca (BGM) ou do Trópico Semiárido (TSA) para a *Manihot esculenta* Cranz, segundo Fukuda *et al.* (1997) estão apresentados na Tabela 16.

Foram identificadas 11 variedades sendo as de maior ocorrência a Branca, representando 26,9% do total, seguida da Pretinha 26,9%, Trouxinha 19,2%, Cambadinha (11,5%), Curvelinha (11,5%) e Brasília (11,5%). As variedades de menor ocorrência foram Jatobá (3,8%), Goela de Jacu (3,8%) e Engana Ladrão (3,8%) (Figura 11).

Quanto à classificação da mandioca obtida na pesquisa de campo como brava ou mansa, 80,77% das variedades utilizadas eram bravas e 19,23% eram mansas ou doces. Valle *et al.* (2004) comentam que as bravas são utilizadas para produzir farinha, extrair amido e outros produtos, mas que as variedades mansas também podem ser destinadas ao processamento tal qual as variedades bravas.

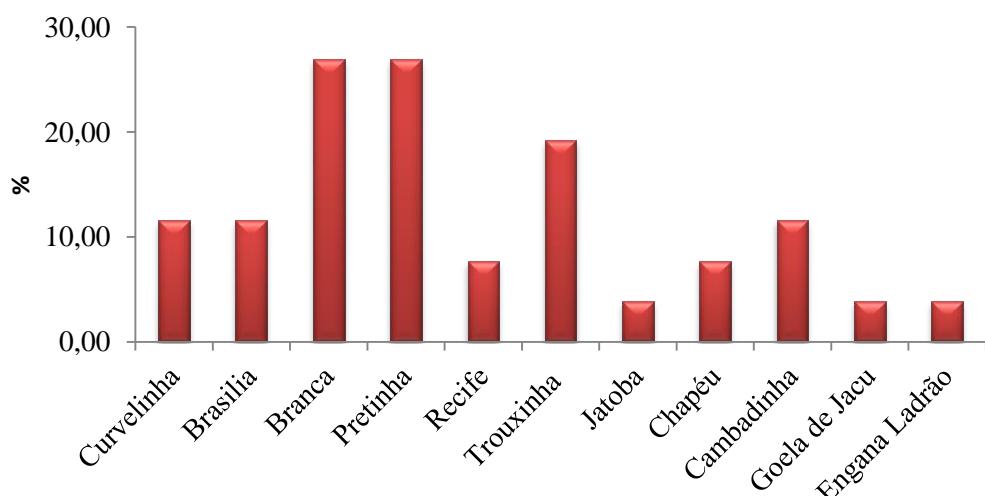


Figura 11 – Variedades das mandiocas processadas nas casas de farinha.

Tabela 16 – Identificação da localidade de coleta das amostras de manipueira e a variedade da mandioca processada.

Amostra de Manipueira	Município	Localidade	Variedade	Código	Coordenadas geográficas		
				(BGM ou TSA)	Latitude	Longitude	Altitude
A	Petrolina/PE	Sítio Pereiro	Curvelinha (*B) ⁽¹⁾	TSA 528	8° 42'17"	40° 56'0,7"	455m
B	Petrolina/PE	Sítio Pereiro	Goela de Jacu (B) ⁽²⁾	BGM 1606	8° 44'48"	40° 41'54"	481m
C	Petrolina/PE	Cruz de Salinas	Branca (B)	BGM 1286	8° 62'37"	40° 09'34"	492m
D	Petrolina/PE	Cruz de Salinas	Branca (B)	BGM 1286	8° 61'16"	40° 09'54"	476m
E	Marcolândia/PI	Serra da Torre	Pretinha (B)	BGM 0538	7° 35'11"	40° 33'9"	795m
F	Simões/PI	Sede	Pretinha (B)	BGM 0538	7° 34'31"	40° 39'11"	798m
G	Simões/PI	Sede	Pretinha (B)	BGM 0538	7° 38'48"	40° 39'15"	785m
H	Araripina/PE	Sede	Pretinha (B)	BGM 0538	7° 26'54"	40° 39'58"	784m
I	Araripina/PE	Área Rural	Pretinha (B)	BGM 0538	7° 58'85"	40° 55'27"	748m
J	Juazeiro/BA	Fazenda Nova Olinda	Trouxinha (B)	BGM 1686	9° 37'19"	41° 56'37"	423m
K	Juazeiro/BA	Fazenda Nova Olinda	Trouxinha (B)	BGM 1686	9° 37'26"	42° 06'43"	445m
L	Juazeiro/BA	Fazenda Nova Olinda	Jatobá (B)	BGM 1537	9° 37'45"	42° 06'49	445m
M	Curaçá/BA	Riacho Seco/BA	Branca (B)	BGM 1286	9° 42'10"	40° 50'10"	367m
N	Acauã/PI	Serra da Parreira	Brasília (M)	TSA 128	7° 25'34"	40° 36'10"	788m
O	Acauã/PI	Serra da Parreira	Trouxinha (B)	BGM 1686	7° 25'30"	40° 36'11"	776m
P	Petrolina/PE	Cruz de Salinas	Brasília (*M)	TSA 528	8° 68'53"	40° 10'24"	493m
Q	Orocó/PE	Projeto Brígida	Recife (M)	TSA 138	8° 62'29"	39° 52' 41"	289m
R	Orocó/PE	Projeto Brígida	Recife (M)	TSA 138	8° 65'68"	39° 46' 49"	289m
S	Petrolina/PE	Barra Franca	Cambadinha (B) ⁽³⁾	BGM 1318	8° 45'19"	40° 56'51"	455m
T	Petrolina/PE	Pau Ferro	Cambadinha (B) ⁽³⁾	BGM 1318	8° 52'42"	40° 42'41"	373m
U	Petrolina/PE	Amargosa	Curvelinha (B) ⁽³⁾	BGM 1286	8° 49'42"	40° 35'30"	429m
V	Santa Maria/PE	Sede	Chapéu (B) ⁽⁴⁾	BGM 1626	8° 48' 28"	39° 49' 32"	240m
X	Várzea da	Capoeira do Milho	Branca (B)	BGM 1286	11° 63'31"	40° 09'43"	466m
Z	Várzea da	Várzea do Meio	Branca (B)	BGM 1286	11° 60'51"	40° 02'67"	683m
W	Marcolândia/PI	Serra da Torre	Pretinha (B)	BGM 0538	7° 35'21"	40° 33'25"	795m
Y	Marcolândia/PI	Serra da Torre	Pretinha (B)	BGM 0538	7° 38'44"	40° 35'26"	783m

*B: Brava; *M: Mansa; ⁽¹⁾ Amostra foi composta pelo processamento de mandiocas das variedades Curvelinha (B), Chapéu (B), Trouxinha (B), Branca (B) e Cambadinha (B); ⁽²⁾ Amostra foi composta pelo processamento de mandiocas das variedades Goela de Jacu (B) e Engana Ladrão, BGM 1269 (B); ⁽³⁾ Amostra foi composta pelo processamento de mandiocas das variedades Branca (B), Cambadinha (B); ⁽⁴⁾ Amostra foi composta pelo processamento de mandiocas das variedades Curvelinha (B), Chapéu (B), Trouxinha (B).

4.1.2 Caracterização e prospecção da biodegradabilidade das manipueiras

Resultados para as variáveis T, pH, AT, AGV e CN de cada uma das amostras coletadas nas 26 casas de farinha, estão apresentadas na Tabela 17, assim como faixas obtidas na literatura para casas de farinha e fecularias. Todos os valores das variáveis para cada uma das casas de farinha amostrada encontra-se no APÊNDICE A.

Tabela 17 – Faixas de valores de pH, AT, AGV e CN.

Faixas	T (°C)	pH	AT (g L ⁻¹)	AGV (g H Ac L ⁻¹)	CN (g L ⁻¹)
Faixa da presente pesquisa	21,3 – 34,4	4,39 – 6,23	0,029 – 0,110	0,106 – 0,830	0,029 – 0,355
Faixa da literatura ⁽¹⁾	*	4,0 – 5,6	0,020 – 3,410	0,010 – 3,410	0,140 – 0,683
Faixa da literatura ⁽²⁾	*	4,5 – 6,6	0,210	0,070	0,002 – 0,013

(1) Casas de farinha; (2) Fecularias; * Não avaliado nas literaturas estudadas

Os valores de temperatura seguiram a temperatura ambiente local no momento da coleta, apresentando um valor médio de 26,3 °C e uma faixa de 21,0 a 34,4 °C.

As manipueiras analisadas evidenciaram caráter ácido, com valores de pH variando de 4,39 a 6,23. Tais valores estiveram dentro das faixas reportadas na literatura tanto para casas de farinha como para fecularias conforme Setyawaty *et al.* (2011) que citam a faixa de pH de 4,00 a 6,50.

Quanto a alcalinidade total os resultados ficaram abaixo da faixa encontrada na literatura. Os valores encontrados na literatura para manipueiras de casas de farinha estiveram na faixa de 0,010 g H. Ac L⁻¹ a 3,410 g H. Ac L⁻¹. Para fecularias apenas Thanwised *et al.* (2012) avaliaram esta variável, cujo valor foi de 0,071 g H. Ac L⁻¹.

Para a concentração de cianeto total a faixa encontrada foi de 0,029 a 0,355 g L⁻¹. Santos (2013) com manipueira de casas de farinha obteve uma concentração de 0,683 g L⁻¹ de cianeto total, quase o dobro da encontrada na presente pesquisa.

A partir dos valores de cianeto total (APÊNDICE A) verifica-se que 14 das 26 amostras, apresentaram valores maiores ou iguais a 0,10 g L⁻¹, e foram identificadas como bravas.

Um total de 6 amostras apresentaram concentrações maiores ou iguais a 0,050 e menores que 0,10 g L⁻¹ que segundo Cagnon *et al.* (2002) são classificados como modernamente bravas, apresentando concentrações de cianeto entre 0,050 e 0,086 g L⁻¹ podendo-se por questão de segurança, serem classificadas como bravas, até porque duas destas 6 foram identificadas como bravas. As 6 amostras restantes apresentaram concentrações de cianeto menores que 0,050 g L⁻¹, sendo 5 delas identificadas como mansa, e estando, portanto, de acordo com o teor de cianeto presente.

Oluwole *et al.* (2007) salientam que a maioria das variedades de mandioca são incorretamente chamadas mansas.

O valor máximo de 0,355 g L⁻¹ esteve de acordo com a indicação de manipueira oriunda da variedade considerada brava e correspondeu a cultivar Branca, obtida na localidade de Riacho Seco, BA. O teor mínimo de 0,029 g L⁻¹ ocorreu na localidade de Serra da Parreira, PI que processava a variedade Brasília identificada como mansa.

Os valores obtidos para DQO, DBO₅ e a relação DQO/DBO₅ das 26 amostras de manipueira estão apresentados no APÊNDICE B . A faixa para as respectivas variáveis e as faixas obtidas na literatura para casas de farinha e fecularias estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Faixas de valores de DQO, DBO₅ e das relações DQO/DBO₅.

Faixas	DQO (g L ⁻¹)	DBO ₅ (g L ⁻¹)	DQO/DBO ₅
Faixa da presente pesquisa	27,4 – 191,8	10,7 – 76,5	1,11 – 5,48
Faixa da literatura ⁽¹⁾	32,1 – 194,0	8,0 – 40,0	*
Faixa da literatura ⁽²⁾	2,0 – 16,2	2,3 – 12,2	*

(1) Casas de farinha; (2) Fecularias; * Não avaliado nas literaturas estudadas.

Os elevados valores de DQO e DBO₅, observados neste trabalho, estiveram dentro da faixa observada na literatura em casas de farinha, sendo maiores que os de fecularia. Tais valores também foram semelhantes aos valores obtidos por Barreto *et al.* (2014) em manipueira de casa de farinha no município de Pombos, PE, que apresentou DQO de 82,8 g L⁻¹ e DBO₅ de 44,6 g L⁻¹.

Com relação à biodegradabilidade e tratabilidade em função da magnitude da relação DQO/DBO₅ conforme Tabela 2, 73,1% das amostras de manipueira avaliadas apresentaram relação DQO/DBO₅ ≤ 2,5 revelando amostras com elevada fração biodegradável. Apresentou

fração inerte (não biodegradável) 19,2% das amostras de manipueira, isto é relação DQO/DBO₅ maior que 3,5, indicando um possível tratamento físico-químico.

O potencial poluidor da manipueira em termos de matéria orgânica pode ser avaliado a partir da contribuição *per capita* para o esgoto doméstico de 54 g de DBO hab⁻¹ d⁻¹, calculando-se o equivalente populacional (E.P.) (VON SPERLING, 2005). Tomando o valor médio da DBO₅ de 40,21 g O₂ L⁻¹, detectado nesta pesquisa e um volume de manipueira médio de 400 L ton⁻¹ d⁻¹ de raiz (NASU *et al.*, 2010), tem-se 16.084 g de DBO. Dividindo-se este valor por 54 g de DBO hab⁻¹ d⁻¹, obtém-se que, para cada tonelada de raiz processada, a manipueira gerada apresenta em média um E.P. de 298 habitantes d⁻¹. Valores de E.P. na faixa de 150 a 250 hab dia⁻¹ foram encontrados por Santos (2008) com manipueira de fecularia.

Os resultados das composições dos sólidos sedimentáveis (SSed), ST, STV e dos fixos (STF) e as relações STV/ST para cada uma das casas de farinha são apresentados no APÊNDICE C. As composições de SSed, ST, STV e STF estiveram entre: 1,11 a 5,48 mL L⁻¹; 19,9 a 86,8 g L⁻¹; 18,7 a 80,4 g L⁻¹ e 1,2 a 22,4 g L⁻¹, respectivamente.

Quanto aos sólidos sedimentáveis extensa pesquisa de literatura foi realizada, porém apenas duas referências a esta variável foram encontradas. Duarte *et al.* (2012) caracterizando manipueira para uso na cultura da alface, obtiveram o valor de 17,20 mL L⁻¹ sendo elevado quando comparado aos valores obtidos nesta pesquisa, assim como os valores mínimo de 8 mL L⁻¹ e máximo de 75 mL L⁻¹ obtidos por Santos (2013) avaliando manipueira em 9 casas de farinha no Sudoeste da Bahia.

As elevadas concentrações de sólidos totais demonstraram a elevada presença de amido da manipueira. A parcela correspondente aos valores dos sólidos voláteis das manipueiras avaliadas indica elevada fração orgânica também representada pela fração STV/ST as quais estiveram entre 0,59 e 0,98. Estes valores podem ser considerados compatíveis frente aos resultados obtidos por Silva (2009) para manipueira de casas de farinha.

O referido autor obteve 58 g L⁻¹ de sólidos totais, 43 g L⁻¹ de voláteis e 14 g L⁻¹ de sólidos fixos. Valores semelhantes foram encontrados por Barreto *et al.* (2014) em manipueira oriunda de casa de farinha quando detectaram um teor de 66,3 g L⁻¹ de sólidos totais, 47,3 g L⁻¹ de voláteis e 18,5 g L⁻¹ de sólidos fixos, correspondendo a uma fração orgânica de 72% (STV/ST 0,72). Todavia os mesmos valores podem ser considerados elevados frente aos valores quantificados por Limons (2008) também com manipueira de

farinheira, com 6 g L^{-1} de sólidos totais, 4 g L^{-1} de voláteis e 2 g L^{-1} de fixos, cuja fração orgânica corresponde a 67%.

A Tabela 19 apresenta a composição de macro e micronutrientes pesquisados para 17 amostras de manipueira coletadas nas casas de farinha desta pesquisa e uma compilação de dados da literatura também para manipueira de farinheira.

Quanto aos nutrientes, os dados revelam que o fósforo apresentou valores em uma faixa de $0,025$ a $0,116 \text{ g L}^{-1}$ e o nitrogênio entre $1,06$ e $14,25 \text{ g L}^{-1}$. Os valores para o fósforo diferenciaram-se das da faixa observada na literatura de $0,38$ a $0,74 \text{ g L}^{-1}$. Já a faixa do nitrogênio apresentou valores bem mais elevados que os observados na literatura, estes entre $0,01$ – $2,24 \text{ g L}^{-1}$, evidenciando, o caráter diversificado das características da manipueira.

O valor máximo obtido para a concentração de sódio foi de $0,322 \text{ g L}^{-1}$ e o mínimo de $0,092 \text{ g L}^{-1}$, evidenciando grande variabilidade entre as concentrações, com comportamento similar ao observado para a faixa da literatura. As concentrações de potássio variaram entre $0,93$ a $7,09 \text{ g L}^{-1}$ sendo o elemento com maior concentração depois do nitrogênio.

Os valores obtidos para o cálcio e magnésio foram bastante divergentes dos valores da literatura mesmo com manipueiras oriundas de casas de farinha, observando-se também que estes foram divergentes dos valores encontrados por Santos (2013) que obteve valor máximo de cálcio de $0,206 \text{ g L}^{-1}$, mas, no entanto obteve valor mínimo de $0,026 \text{ g L}^{-1}$. Para o magnésio, obteve valor máximo de $0,866 \text{ g L}^{-1}$ e mínimo de $0,521 \text{ g L}^{-1}$ com menor variabilidade entre os valores máximo e mínimo.

Observando os microelementos avaliados (cobre, ferro, manganês e zinco), percebe-se pequenas variações entre as manipueiras das casas de farinha sendo os elementos que mais variaram o zinco, seguido do manganês, cobre e ferro.

Tabela 19 – Composição de macro e micronutriente da manipueira coletada em casas de farinha desta pesquisa e segundo literaturas.

Amostras	P	N	Na	K	Ca	Mg g L ⁻¹	Cu	Fe	Mn	Zn
A	0,079	8,93	0,124	5,93	0,0057	0,081	0,003	0,049	0,019	0,008
B	0,078	6,85	0,133	6,71	0,0058	0,056	0,002	0,050	0,019	0,009
C	0,081	11,88	0,119	7,09	0,0054	0,100	0,002	0,053	0,020	0,021
D	0,082	2,77	0,184	3,12	0,0046	0,091	0,003	0,051	0,017	0,030
E	0,028	2,67	0,138	2,81	0,0044	0,073	0,002	0,096	0,008	0,010
F	0,085	9,89	0,184	2,73	0,0045	0,093	0,002	0,058	0,007	0,006
G	0,025	3,12	0,092	0,94	0,0049	0,084	0,001	0,066	0,003	0,003
H	0,097	6,91	0,184	3,67	0,0049	0,069	0,003	0,087	0,011	0,007
I	0,109	14,25	0,184	3,12	0,0044	0,100	0,001	0,053	0,011	0,005
J	0,061	4,72	0,230	4,29	0,0059	0,093	0,003	0,052	0,010	0,006
K	0,093	7,18	0,230	4,60	0,0059	0,052	0,002	0,070	0,008	0,090
L	0,106	1,06	0,276	5,54	0,0059	0,076	0,002	0,056	0,010	0,006
M	0,061	8,03	0,184	3,28	0,0050	0,062	0,001	0,057	0,011	0,006
N	0,056	8,84	0,184	2,73	0,0053	0,042	0,001	0,059	0,008	0,000
O	0,116	10,82	0,230	4,91	0,0053	0,014	0,002	0,070	0,016	0,008
P	0,042	5,26	0,230	4,13	0,0062	0,026	0,002	0,070	0,016	0,015
Q	0,067	4,47	0,322	5,77	0,0056	0,022	0,002	0,051	0,012	0,007
Máximo	0,116	14,25	0,322	7,09	0,0062	0,100	0,003	0,096	0,019	0,090
Mínimo	0,025	1,06	0,092	0,930	0,0044	0,022	0,001	0,049	0,008	0,000
Silva <i>et al.</i> (2005)	0,70	1,73	---	3,91	0,26	0,71	---	---	---	---
Limons (2008)	0,41	0,01	---	---	---	0,000	---	---	0,001	
Marques (2009)	0,74	1,63	0,022	3,46	0,28	0,62	0,001	0,007	0,001	0,005
Nasu <i>et al.</i> (2010)	0,38	0,88	---	3,90	2,03	0,57	---	0,093	0,002	---
Silva Jr. <i>et al.</i> (2012)	0,33	1,63	0,022	3,46	0,28	0,62	---	---	---	---
Duarte <i>et al.</i> (2012)	0,74	0,98	0,460	1,97	0,24	0,36	0,003	0,010	0,020	0,003
Barreto <i>et al.</i> (2014)	0,67	1,59	0,126	5,90	0,38	1,52	---	---	---	---

Observa-se que a maior concentração foi do ferro e apresentando menor variabilidade entre os valores máximo ($0,096 \text{ g L}^{-1}$) e mínimo ($0,049 \text{ g L}^{-1}$), estando o valor máximo próximo ao obtido por Nasu *et al.* (2010) de $0,093 \text{ g L}^{-1}$. Em relação ao cobre e ao manganês os valores obtidos estiveram próximos aos valores da literatura.

De todos os minerais pesquisados observa-se que o cálcio, ferro, cobre, fósforo e potássio foram os nutrientes que menos variam, nesta ordem. Já as maiores variações foram observadas para o sódio, zinco e nitrogênio.

A partir dos dados obtidos pode-se então inferir que a composição físico-química da manipueira é muito variável, com dados bastante contrastantes. Mesmo para manipueiras oriundas de uma mesma região, como o caso aqui avaliado do Submédio São Francisco nos Estados de Pernambuco, Bahia e Piauí.

Porém, ainda que os dados da literatura sejam conflitantes no que se referem à composição físico-química da manipueira, os dados aqui dispostos e associados aos apresentados na Tabela 1 (literatura), constata-se que: as concentrações do potássio são sempre muito elevadas; a DBO e DQO, embora apresente valores divergentes estes, também são sempre elevados e mostram que quanto à relação DQO/DBO₅, os resultados tendem a valores menores que 2,5, indicando assim sua predisposição para a biodegradabilidade.

Evidencia-se ainda que os valores obtidos para parâmetros de composição físico-química e de nutrientes nas casas de farinha são maiores que os de fecularia, afirmindo o potencial poluidor desta manipueira, assim como seu potencial como fonte de bioenergia, devido justamente a sua elevada concentração de matéria orgânica.

A característica de composição bastante variável da manipueira nesta pesquisa evidenciada pode estar associada a fatores já descritos como a própria variedade da mandioca processada, a época de colheita, a adubação aplicada à cultura, às condições edafoclimáticas, e outros fatores relacionados ao manejo nas unidades processadoras da mandioca e ao aparato de equipamentos das unidades processadoras.

Deve-se observar ainda que a metodologia utilizada pode também influenciar nos resultados obtidos, assim como o fato de que durante o processamento da mandioca pode ocorrer de haver mistura de variedades de mandioca, conforme identificado nesta pesquisa.

4.1.3 Análise dos componentes principais

Utilizando análise de componentes principais, buscou-se investigar qual ou quais variáveis melhor representam a caracterização da manipueira.

A matriz total dos dados representados no espaço tem dimensões de 17 amostras e 9 variáveis. As variáveis empregadas na ACP foram DQO, DBO, ST, pH, CN, P, AT, AGV e N.

Os resultados da ACP mostraram que as quatro primeiras componentes (CP1, CP2, CP3 e CP4) explicaram 60,59% da informação geral de todos os dados. Os resultados dos loadings para análise de componentes principais encontram-se nos APÊNDICES D e E.

A Figura 12 apresenta os gráfico dos escores e loadings da caracterização das diferentes manipueiras para as duas primeiras componentes (CP1 vs CP2), somando aproximadamente 31,11%.

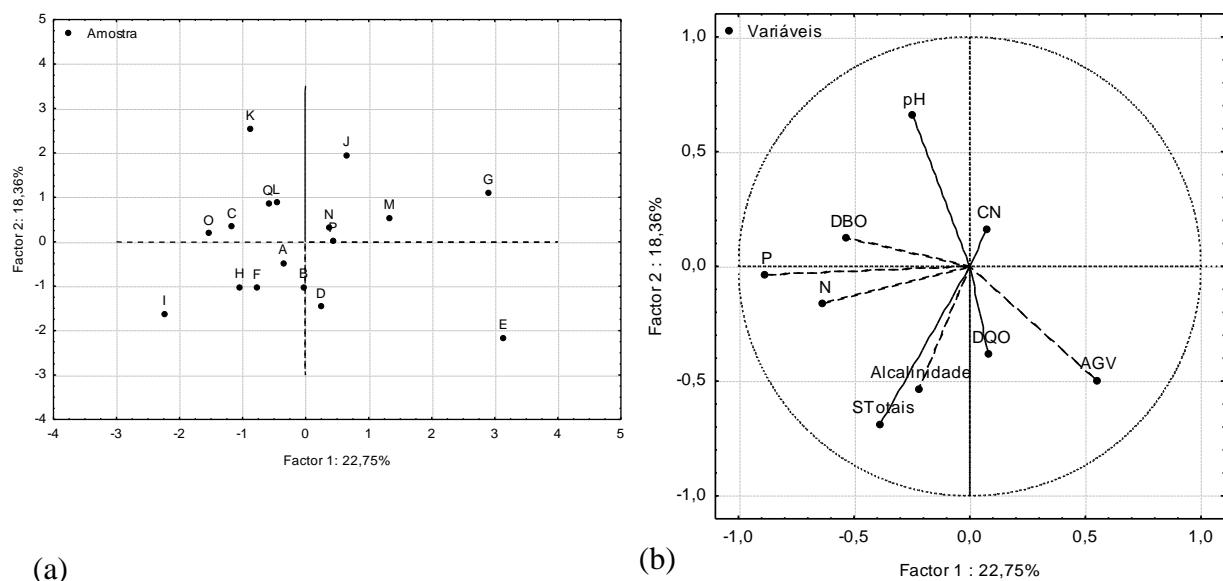


Figura 12 – Gráfico dos componentes principais CP1 *versus* CP2 (a) scores (b) loadings.

Observando o gráfico dos escores (Figura 12 a), as manipueiras caracterizadas não apresentaram muitas semelhanças, pois não se observa agrupamento entre elas. As amostras estão dispersas, e isso pode ser atribuído fatores como a qualidade da raiz, a cultivar da mandioca, ao manejo adotado no cultivo, se a manipueira é oriunda de casa de farinha ou de fecularia e o tipo de operação da agroindústria, se artesanal ou mecanizada.

Em relação ao gráfico dos loadgins, as variáveis que mais influenciaram CP1 positivamente foram o AGV e a DQO enquanto P e N influenciaram negativamente. Dentre as amostras analisadas, a amostra E destaca-se pelas maiores concentrações de AGV ($0,673 \text{ g L}^{-1}$) e de DQO ($0,192 \text{ g L}^{-1}$) e menor valor de pH (4,4). Já a amostra I apresentou os maiores teores de P e N foi a amostra I ($0,109 \text{ g P L}^{-1}$; $14,3 \text{ g N L}^{-1}$). Amostras com tais características destacam-se por seu potencial para fertirrigação em função do N e P.

Para a CP2, as variáveis que mais influenciaram positivamente foram o pH e a DBO enquanto ST e alcalinidade influenciaram negativamente. A amostra K destacou-se por maiores teores de DBO e elevado pH. Já A amostra I apresentou o maior teor de ST ($72,6 \text{ g ST L}^{-1}$).

Os gráfico dos escores e loadgins da caracterização das diferentes manipueiras para a primeira e terceira componente (CP1 vs CP3), estão apresentados nas Figuras 13 a e b, sendo a CP3 responsável por 15,54% de informação. A variável que mais influenciou a CP3 positivamente foi o CN e negativamente o P como pode ser observado na Figura 13b.

A amostra M apresentou maior concentração de cianeto ($0,355 \text{ g CN L}^{-1}$) e menor valor de DQO (24 g L^{-1}) entre todas as 17 amostras.

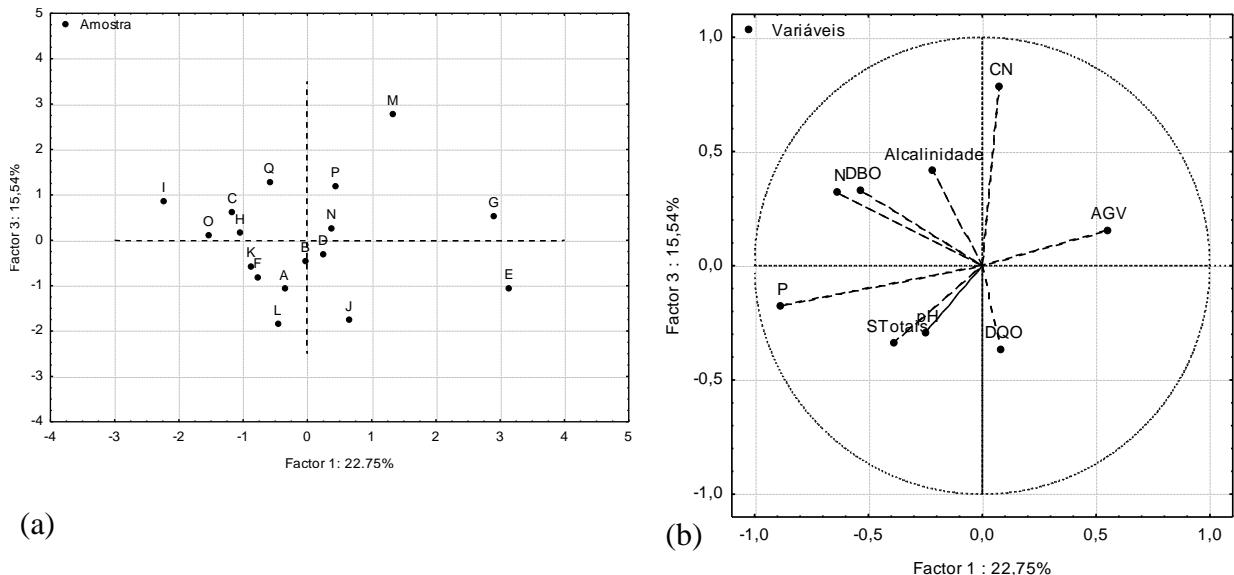


Figura 13 – Gráfico dos componentes principais CP1 versus CP3 (a) scores (b) loadgins.

Os gráfico dos escores e loadgins da caracterização das diferentes manipueiras para a primeira e quarta componente (CP1 vs CP4), estão apresentados nas Figuras 14 a e b sendo a

CP4 responsável por 13,9% de informação. A variável que mais influenciou a CP4 positivamente foi o AGV e negativamente a DQO e DBO. Destaca-se a amostra G com elevado valor de AGV ($0,478 \text{ g L}^{-1}$) e baixo valor de DBO (23 g L^{-1}). Já a amostra Q apresentou o maior valor de DBO (76 g L^{-1}).

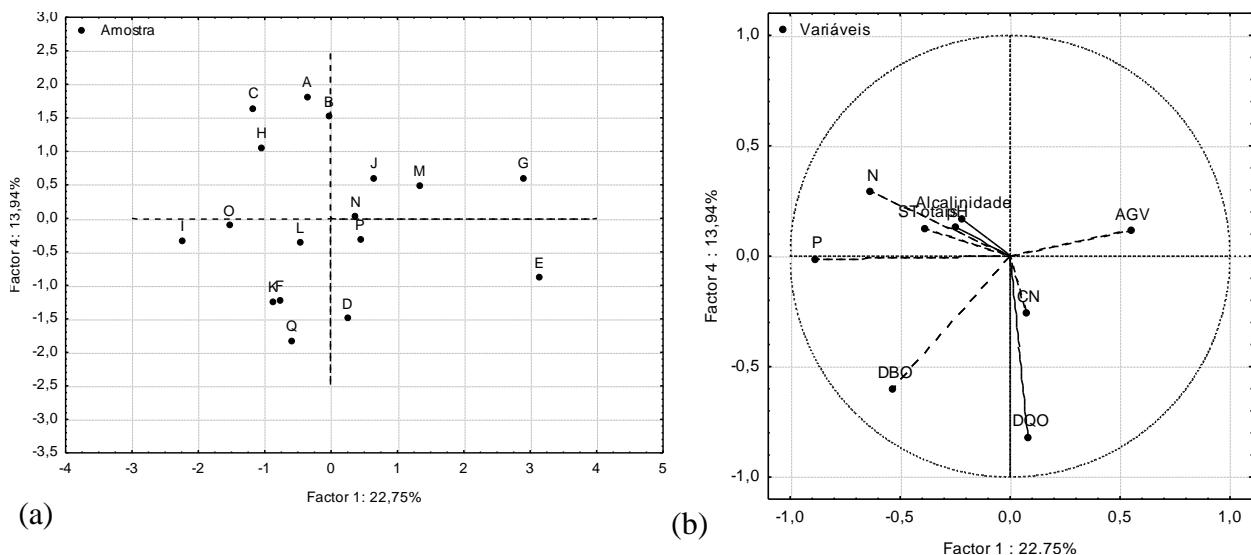


Figura 14 – Gráfico dos componentes principais CP1 versus CP4 (a) scores (b)loadgins.

Dessa forma, por meio da ACP pode-se observar a variabilidade das características físico-químicas da manipueira, que em algumas amostras se destacam por variáveis como AGV e pH e em outras por CN e P. No caso de se priorizar variáveis mais relevantes ou que melhor representem a caracterização da manipueira seriam indicadas as que se destacaram na CP1, AGV e P.

Esta variabilidade na composição físico-química da manipueira é abordada pela literatura, porém sua caracterização tem importância devido as suas potencialidades de reuso tais como biofertilizante (MAGALHÃES *et al.*, 2013), herbicida em função dos teores de cianeto (OGUNDOLA; LIASU *et al.*, 2008) e geração de bioenergia através da produção de biogás pelo processo da digestão anaeróbia. Além dos fatores associados à proteção e manutenção da qualidade ambiental.

4.1.4 Ensaios de degradabilidade natural

As características da manipueira utilizada nesta fase da pesquisa encontram-se na Tabela 20. Os valores dos parâmetros avaliados na degradabilidade da manipueira apenas acondicionada, e os percentuais de redução obtidos, estão apresentados nas Tabelas 21 e 22 respectivamente.

Tabela 20 – Características da manipueira utilizada na fase II.

Parâmetros	Manipueira
DQO ($\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$)	24,1
DBO ₅ ($\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$)	19,5
pH	4,52
Fósforo (g L^{-1})	0,183
Nitrogênio amoniacial (g L^{-1})	0,028
Nitrogênio total (g L^{-1})	0,385
Alcalinidade total (g L^{-1} de CaCO_3)	0,072
Ácidos graxos voláteis (g H Ac L^{-1})	0,026
Cianeto (g L^{-1})	0,354
ST (g L^{-1})	43,8
Relação DQO/DBO ₅	1,47

Tabela 21 – Médias e desvio padrão de parâmetros na degradabilidade natural da manipueira.

Parâmetros	0 hora*	2 dias	5 dias	10 dias	15 dias
T ($^{\circ}\text{C}$)	26,1	26,3	26,0	26,0	25,0
pH	4,52	4,50	4,50	4,51	4,30
DQO _F (g L^{-1})	$24,1 \pm 3,4$	$23,8 \pm 4,39$	$23,5 \pm 5,2$	$23,1 \pm 6,0$	$22,3 \pm 1,8$
DBO ₅ (g L^{-1})	$19,2 \pm 2,3$	$19,1 \pm 1,8$	$18,6 \pm 2,0$	$17,9 \pm 1,8$	$17,3 \pm 3,4$
Cianeto (mg L^{-1})	$350 \pm 1,0$	$348 \pm 1,0$	$330 \pm 2,0$	$290 \pm 2,0$	$260 \pm 2,0$
ST (g L^{-1})	$43,6 \pm 1,5$	$38,1 \pm 1,5$	$35,9 \pm 1,8$	$33,5 \pm 1,7$	$30,32 \pm 1,2$
Heterotróficas ⁽¹⁾	$134 \pm 2,0$	$129 \pm 4,5$	$103 \pm 4,2$	$96 \pm 1,5$	$92 \pm 1,0$
DQO/DBO ₅	1,25	1,25	1,27	1,29	1,29

*Dados da caracterização da manipueira logo após a coleta nos tambores de Policloreto de vinila (PVC) de 200 L.

⁽¹⁾ Bactérias heterotróficas em UFC/mL.

Tabela 22 – Percentuais de redução de parâmetros na degradabilidade da manipueira (%).

Parâmetros	2º dia	5º dia	10º dia	15º dia
DQO _F	1 d	2,3 c	4 b	7 a
DBO ₅	1 d	3,5 c	6,6 b	10 a
Cianeto	2 d	6 b	16 c	27 a
ST	12 d	18 b	23 c	30 a
Heterotróficas	4 d	23 b	28 c	31 a

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ($p>0,05$) pelo teste de Tukey.

Avaliando-se as variáveis percebe-se que os valores de pH e temperatura permaneceram praticamente os mesmos, não havendo diferenças entre o dia zero e o 15º dia, exceto para o valor de pH ao 15º dia. Para o pH e cianeto não foram encontrados dados de literatura com estudos semelhantes em degradação natural. Os dados desta pesquisa diferem de resultados obtidos por Neves *et al.* (2014) que observaram um aumento do pH da manipueira em função do tempo de repouso, embora esse aumento não tenha sido significativo nos primeiros 20 dias de armazenamento.

No entanto, embora seja um estudo mais remoto, Leonel e Cereda (1996), analisaram o pH da manipueira nos tempos 0, 24, 48 e 72 horas e perceberam que o pH inicial que foi de 6,2, decaiu para 4,0 com 24 h de repouso e se estabilizou em 3,6 com 48 e 72 h. Tais estudos evidenciam a instabilidade do comportamento do pH da manipueira.

A degradação natural do cianeto também teve comportamento diferente do observado por Neves *et al.* (2014). Enquanto, nesta pesquisa as concentrações de cianeto reduziram cerca de uma vez e meia em 15 dias, os referidos autores encontraram que aos 20 dias de armazenamento os teores já haviam reduzido cerca de seis vezes, passando de 129 para 20,7 mg L⁻¹.

De acordo com Linardi (1998), a degradação biológica do cianeto envolve mecanismos como volatilização, transformações metabólicas, e reações químicas com compostos orgânicos, além da atuação de micro-organismos, como bactérias da espécie *Pseudomonas* e fungos da espécie *Fusarium* e *Penicillium*. Na degradação natural do cianeto o mecanismo de remoção está relacionado, principalmente, à volatilização do ácido cianídrico, com uma remoção de até 90% dos íons de cianeto por esta via. Na forma livre, o cianeto em pH < 4 converte-se rapidamente em HCN, o qual na fase líquida é um ácido fraco, muito volátil, liberando-se então da água na forma de gás (GOODE, *et al.*, 2001).

Os parâmetros que sofreram as maiores reduções ao fim do 15º dia foram as bactérias heterotróficas (31%), sólidos totais (30%) e o cianeto (27%), sendo a redução dos ST elevada já no segundo dia. Considerando que nenhum tratamento foi aplicado à manipueira, a redução dos ST deve-se principalmente a fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos sedimentáveis, o que se dá por mecanismo físico, otimizado pela condição de repouso. Tal fração deve-se, principalmente, ao amido ainda presente no efluente.

A DBO₅ sofreu redução de 10% ao 15º dia, enquanto que a DQO_F reduziu em 7%. Provavelmente tais reduções podem ser atribuídas a processos físicos de decantação dos

compostos orgânicos como proteínas e carboidratos presentes na manipeira, visto que é baixa a densidade de micro-organismos, embora aqui representados pelas bactérias aeróbias mesófilas, determinadas através da contagem de bactérias heterotróficas (134 UFC/mL). O percentual de redução das bactérias foi bem maior que os percentuais de redução da DBO₅ e da DQO_F.

A degradação natural da manipeira está associada a fatores como fotodecomposição, precipitação de compostos insolúveis e ação microbiana cuja microbiota é provavelmente originária do meio local. Segundo Lacerda *et al.* (2005) as fermentações espontâneas associadas ao amido de mandioca envolvem algumas espécies de bactérias do ácido láctico em números elevados (*Lactobacillus plantarum*, *L. fermentum*, *L. delbrueckii* e *Lactobacillus L. Manihotvorans*) e uma variedade de leveduras em números relativamente baixos e segundo Avancini *et al.* (2007), por *Streptococcus*, *Enterococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus* e *Lactococcus*.

Paulo *et al.* (2013) identificaram na manipeira, espécies de fungos como *Aspergillus terreus* e *Fusarium oxysporum*, constatando a habilidade dos mesmos para biodegradar este efluente. A diminuição da abundância das bactérias heterotróficas, provavelmente, está associada a queda na concentração de oxigênio causada pela presença de bactérias aminolíticas aeróbias, capazes de consumir oxigênio.

Para a relação DQO/DBO₅ obteve-se valores de 1,25, 1,27, 1,29 e 1,29 foram obtidos ao, 2°, 5°, 10° e 15° dias respectivamente, após o armazenamento, ocorrendo um aumento dos valores com o passar dos dias. Todavia, todos os valores da relação foram menores que 2,5, ou seja, valores que indicam sua predisposição para a biodegradabilidade e que se encontram em acordo com dados da literatura expostos na Tabela 3.

O ensaio da degradabilidade natural da manipeira com um tempo de armazenamento de 15 dias evidenciou que DQO_F, DBO₅, cianeto total, ST e bactérias heterotróficas da manipeira, sofrem redução significativa, quando aplicado o teste de comparação de médias de Tukey, conforme APÊNDICES F, G, H, I e J respectivamente.

Assim, em condições reais nas casas de farinha, a manipeira ao ser armazenada para utilização em sistemas de tratamento biológico poderá sofrer significativas modificações de concentrações de matéria orgânica e concentrações de cianeto já a partir do segundo dia de armazenamento. Em termos absolutos os maiores percentuais de redução ocorreram para os parâmetros de cianeto total, sólidos totais e bactérias heterotróficas. Este fato é favorável ao

tratamento da manipueira uma vez que em condições reais das casas de farinha a produção é intermitente.

Os valores das constantes de velocidade de decaimento da DQO_F na degradação natural foi de 0,074 d⁻¹ e para DBO₅ foi de 0,025 d⁻¹ considerando a concentração inicial de 24,1 g O₂ L⁻¹ e DBO₅ de 19,3 g O₂ L⁻¹, indicando que DQO_F foi mais rapidamente reduzida que a DBO₅, ou seja a remoção por processos físico-químicos predominou em relação a degradação biológica, o que já era de se esperar quando se avalia os dados referentes às bactérias heterotróficas.

4.2 FASE II: BIODEGRADABILIDADE COM DIFERENTES INÓCULOS

4.2.1 Teste da atividade metanogênica específica

As características dos inóculos utilizados nesta fase da pesquisa e os resultados da AME para cada um dos inóculos, estão na Tabela 23.

Tabela 23 – Características dos inóculos utilizados no teste da AME.

Parâmetros	Lodo	Rúmen caprino	Rúmen bovino
DQO (g L ⁻¹)	0,42	1,20	3,77
pH	7,03	7,21	7,50
Fósforo total (g L ⁻¹)	5,01	4,12	5,73
Nitrogênio total (g L ⁻¹)	0,12	0,16	0,17
Alcalinidade total (g L ⁻¹ de CaCO ₃)	0,46	4,28	5,73
AGV (g H. Ac L ⁻¹)	3,54	8,82	9,88
SSV (g L ⁻¹)	37,71	9,32	16,18
AME (g DQO _{CH4} g ⁻¹ SSV d ⁻¹)	0,210	0,014	0,315

O volume de metano diário acumulado ao fim do 30º dia de teste para o lodo e para o rúmen caprino e ao fim do 41º dia para o rúmen bovino estão apresentados nas Figuras 15a, b e c. Os valores das triplicatas, a média e o desvio padrão encontram-se nos APÊNDICES L, M e N.

As produções de metano foram bastante variadas, enquanto para o lodo houve produção de cerca de 350 mL até o 15º dia, no mesmo período a produção foi de 150 mL para o rúmen bovino e de 50 mL para o caprino. Todavia, ao final do 30º dia a maior produção foi para a AME do rúmen bovino com 1.026 mL de metano, seguida da AME do lodo com 460 mL e do rúmen caprino com 91 mL.

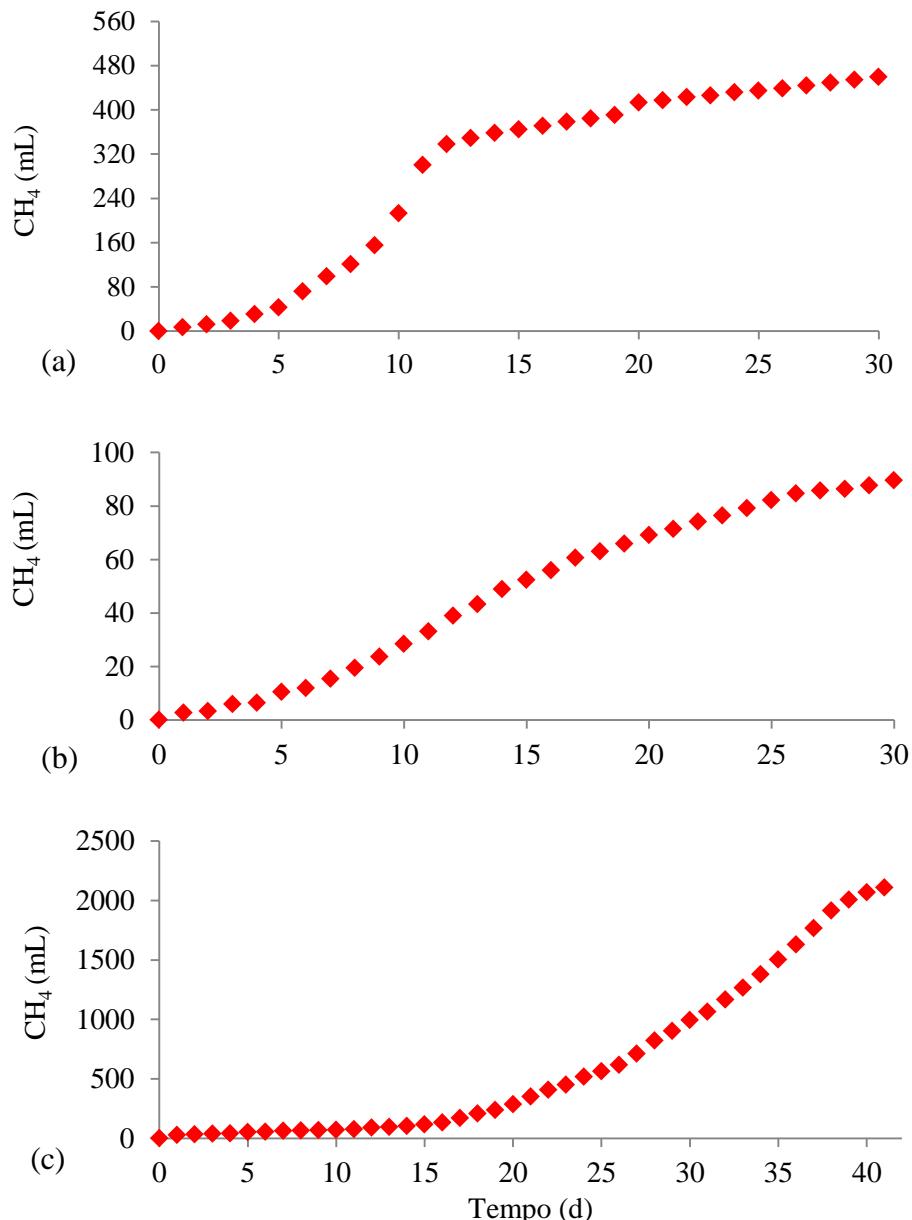


Figura 15 – Volume acumulado de metano para AME usando (a) lodo, (b) rúmen caprino e (c) rúmen bovino.

Observa-se que o rúmen bovino mesmo após os 30 dias não apresentou tendência à estabilização da produção de metano. Já o lodo e o rúmen caprino a partir do décimo segundo dia mostram tendência à estabilização. Os volumes são relativos apenas à conversão do substrato a metano, visto que nos frascos controles não houve produção de metano.

Os resultados de AME para o rúmen bovino apresentou atividade metanogênica de $0,315 \text{ g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1} \text{ SSV d}^{-1}$, de $0,210 \text{ g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1} \text{ SSV d}^{-1}$ para o lodo anaeróbio e de $0,014 \text{ g DQO}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1} \text{ SSV d}^{-1}$ para o rúmen caprino. A AME do inóculo ruminal caprino pode ter sido inibida pela temperatura em que foi realizado o teste ($32 \pm 2^\circ\text{C}$), visto que, conforme Hook *et*

al. (2010) a temperatura ótima para os micro-organismos ruminais é de 39 °C. Fato também, que parece justificar uma adaptação dos micro-organismos ruminais bovino, à temperatura de 32 °C, que após o 25º dia de teste aumentou a produção de metano tendendo a estabilização por volta do 38º dia.

4.2.2 Ensaios de biodegradabilidade com diferentes inóculos

4.2.2.1 Parâmetros de controle operacionais

O tempo de biodegradação foi de 264 horas para os frascos reatores com lodo e rúmen bovino e de 196 horas para o caprino, quando então não apresentaram formação de biogás por três dias consecutivos. Os resultados obtidos para pH, AT, AGV ao fim do período estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Média dos valores e DP de pH, AT, AVG no dia zero (Af) e no último dia (Ef).

Ensaios	Lodo			Rúmen caprino			Rúmen bovino			
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	
pH	Afl	8,11	7,98	7,99	7,82	7,93	7,91	8,22	7,33	7,84
	DP	0,13	0,14	0,02	0,04	0,14	0,18	0,11	0,07	0,16
	Efl	6,82	6,92	6,94	6,89	6,94	6,91	6,93	6,99	6,99
	DP	0,03	0,10	0,04	0,07	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03
AT (g CaCO ₃ .L ⁻¹)	Afl	0,17	0,19	0,19	0,28	0,29	0,33	0,33	0,36	0,40
	DP	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,03	0,01
	Efl	0,19	0,20	0,21	0,30	0,34	0,38	0,31	0,34	0,36
	DP	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03
AVG (g H. Ac.L ⁻¹)	Afl	0,32	0,34	0,43	0,38	0,46	0,48	0,30	0,48	0,53
	DP	0,08	0,06	0,06	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,02
	Efl	0,24	0,26	0,24	1,25	1,34	1,46	0,82	0,98	1,56
	DP	0,01	0,01	0,00	0,11	0,09	0,10	0,08	0,07	0,09
AGV/AT	Efl	1,2	1,3	1,1	4,1	3,9	3,8	2,7	2,9	4,3
	DP	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2

DP: desvio padrão; Af: afluente; Ef: efluente.

Os valores de pH do afluente foram próximos de 8,00, estando entre 7,33 e 8,11. O pH dos efluentes estiveram próximo da neutralidade variando de 6,82 a 6,99, de forma que houve diminuição do pH no efluente durante o período da biodegradabilidade, no entanto não o suficiente para afastar-se da faixa ideal para os micro-organismos metanogênicos, mantendo-

se durante todo o período, no intervalo ideal para a metanogênese de 6,50 a 7,00 segundo Speece (2008).

O pH ruminal não é apenas resultante da quantidade de ácidos produzidos, mas outros fatores estão envolvidos, como a capacidade tampão do meio ruminal e a velocidade de degradação dos carboidratos não fibrosos (KUMAR *et al.*, 2009), sendo este o caso do substrato utilizado neste estudo (manipueira).

Sun *et al.* (2012) investigando tratamento anaeróbio da manipueira em reator multiestágio de fluxo ascendente, obtiveram pH no efluente entre 6,8 e 7,28. Para o rúmen, Kumar *et al.* (2009) afirmaram que estes valores estão na faixa de o pH 6,0 a 7,6. Poulsen, *et al.* (2012), observaram que valores na faixa de pH de 6,0 a 6,5, não proporcionaram efeito negativo na produção de metano com fluido ruminal.

Houve aumento de alcalinidade total em todos os tratamentos exceto para os tratamentos com rúmen bovino, no qual houve decréscimo, porém em todos os tratamentos os valores da alcalinidade total estiveram abaixo do valor mínimo de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ CaCO₃ segundo Speece (2008).

Todos os valores de AGV diminuíram nos frascos reatores com lodo sendo o maior percentual de diminuição observado para a concentração da biomassa de 3 g L^{-1} (T2), cujos percentuais de redução foram 25% (T1), 29% (T2), e 22% (T3), diferindo estatisticamente a nível de 1% de probabilidade. No entanto, aumentaram em todos os tratamentos com rúmen.

Os resultados de AGV encontrados neste estudo corroboram com Yue *et al.* (2012), que comparando lodo e rúmen como inóculos em reatores anaeróbios, obtiveram valores de AGVs em reatores com rúmen duas vezes maiores que reatores inoculados com lodo, encontrando valor de $1,990 \text{ g H. Ac.L}^{-1}$ para o reator com fluido ruminal, próximo aos encontrados neste trabalho para os rumens de caprino e bovino.

Isto pode ser justificado pelo fato de que no ambiente ruminal do animal, os AGV encontram-se em altas concentrações, pois não são comumente usados como substrato para a metanogênese quando as dietas são ricas em amido, as metanogênicas no ambiente ruminal frequentemente usam o hidrogênio e o dióxido de carbono (HOOK *et al.*, 2010).

Isto também se relaciona ao fato de que nos tratamentos com rúmen como inóculo, os valores de AGV no efluente tenham aumentado em função do aumento da concentração da biomassa, ou seja, de massa microbiana ruminal. As maiores relações AGV/AT foram

observadas para os tratamentos com rúmen, e no caso do bovino aumentaram com o aumento da concentração da biomassa, fato inverso ocorreu com o caprino.

4.2.2.2 Remoção de matéria orgânica expressa em demanda química de oxigênio

Os valores médios e desvios padrão da DQO_F afluente e efluente, e eficiência de remoção (ER) obtidos nos ensaios de biodegradabilidade estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Média e DP da DQO_F, no dia zero (Af) e no último dia (Ef) e ER.

DQO (g L ⁻¹)	Lodo			Rúmen caprino			Rúmen bovino		
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
DQO _{F Af}	1,59	1,48	1,34	2,92	2,72	2,12	1,99	1,68	1,88
DP	0,15	0,02	0,01	0,77	0,27	0,24	0,09	0,42	0,08
DQO _{F Ef}	0,32	0,19	0,15	0,95	0,93	1,19	0,20	0,55	0,64
DP	0,01	0,00	0,02	0,10	0,22	0	0,10	0,14	0,11
ER DQO _F (%)	80	87	89	70	66	43	90	67	66
DP	1,03	0,38	1,52	1,79	2,31	2,5	2,69	0,17	2,62

DP: desvio padrão; ER: eficiência de remoção.

Observa-se que o aumento da concentração da biomassa do lodo causou aumento na eficiência de remoção, com 80 % (T1), 87% (T2) e 89% (T3), tendo efeito inverso para os inóculos de caprino e bovino. isto pode ter ocorrido em função dos maiores valores de AGV presente nos tratamentos com rúmen.

Entre os inóculos ruminais a maior eficiência de remoção da DQO_F ocorreu para o bovino com concentração de 2 g L⁻¹ (90%), sendo este valor próximo ao valor para o lodo com 4 g L⁻¹ (89%). O rúmen caprino apresentou a menor eficiência de remoção (43%), com 4 g L⁻¹ de biomassa.

A Tabela ANOVA para dados de eficiência de remoção de DQO_F no teste de biodegradabilidade com lodo, rúmen caprino e bovino, encontra-se no APÊNDICE O. Estatisticamente as eficiências de remoção da DQO_F para os T2 e T3 (3 e 4 g L⁻¹ de lodo) não diferiram do T7 (90%) (2 g L⁻¹ de rúmen bovino) a nível de 1% de probabilidade. Luo *et al.* (2009) utilizando lodo como inóculo, realizaram tratamento anaeróbico em resíduo de indústria da mandioca utilizando reator em batelada sequencial, com TDH de 5 dias (120 horas) e carga de 11,3 g L⁻¹ d⁻¹ e obtiveram eficiências de remoção de matéria orgânica expressa em DQO de 80%.

As menores eficiências de remoção da DQO_F corresponderam aos tratamentos T5 (66%), T6 (43%) e T9 (66%) os quais apresentaram os maiores valores de AGV não degradados no efluente com valores de 1,340 g L⁻¹, 1,46 g L⁻¹ e 1,560 g L⁻¹, respectivamente, indicando predominância da acidogênese.

Em ambientes ruminais isto ocorre tanto devido ao substrato ser facilmente hidrolisável a compostos mais simples como ácido acético, e que é o caso da manipueira, como pela predominância no rúmen de metanogênicas hidrogenotróficas, segundo Kamra (2005).

Isto também pode justificar o fato de que a remoção da DQO_F (90%) para o tratamento (T7) com biomassa de rúmen bovino e menor concentração de AGV no efluente, tenha sido estatisticamente igual a remoção para os tratamentos T2 (87%) e T3 (89%) com lodo.

De fato, estudos de Wang *et al.* (2009) utilizando rúmen como fonte de micro-organismos observaram que valores elevados de AGV (ácido acético de 1,6 g L⁻¹ e de 2,4 g L⁻¹), não causaram inibição da atividade das arqueias metanogênicas, durante o processo da digestão anaeróbia. No entanto, para este trabalho as elevadas concentrações de AGV podem ter causado redução da eficiência de remoção da DQO nos casos de maiores concentrações de biomassa do inóculo ruminal.

4.2.2.3 Coeficiente cinético de decaimento da demanda química de oxigênio

As Figuras 16 a, b e c apresentam os gráficos dos modelos cinéticos de 1^a ordem, aplicados para cada ensaio, para descrever a remoção de matéria orgânica presente na manipueira, segundo os parâmetros de DQO_F durante o período da biodegradação.

Os valores do coeficiente cinético de decaimento da DQO_F (K) e o valor dos R² estão dispostos na Tabela 26. Analisando os valores do coeficiente cinético de decaimento da DQO (K) pode-se notar que os valores de K para a DQO_F são muito semelhantes e quando aplicadas as análises estatísticas, os testes de hipótese não apontaram diferenças significativas, exceto para o tratamento T6 (0,064 d⁻¹). Os demais valores de K estiveram próximos a 0,1 d⁻¹ para os três inóculos. Metcalf; Eddy (2003) apontam o valor de 0,1 d⁻¹ para esgotos domésticos tratados em sistemas anaeróbios. Em valores absolutos, observa-se uma tendência a diminuição de K em função do aumento das concentrações de biomassa. Observando os tratamentos que apresentaram os menores valores de K, T6 este também apresentou a menor eficiência de remoção 43%.

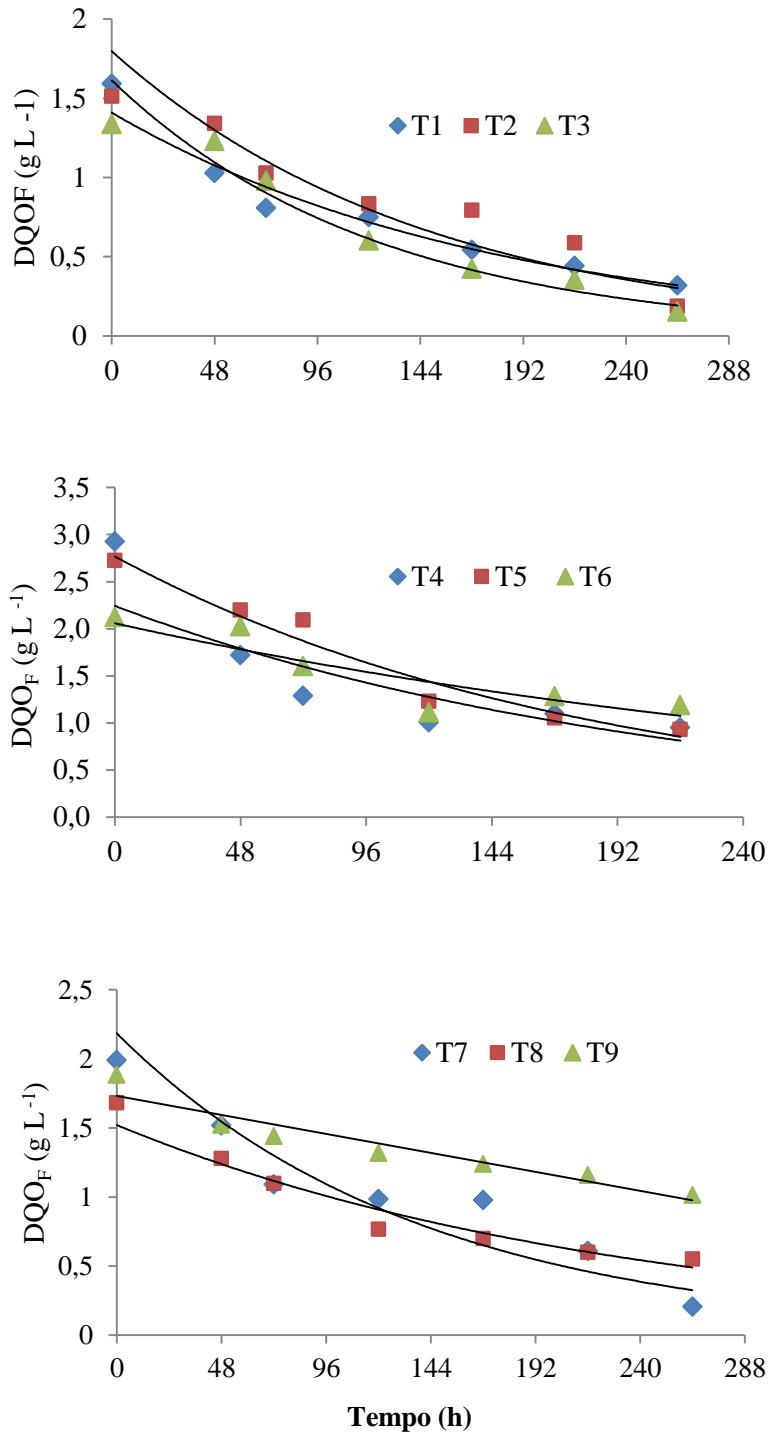


Figura 16 – DQOF ao longo do período da biodegradação para o (a) lodo, (b) rúmen caprino e (c) bovino e concentrações de biomassa de (A) 2 g L⁻¹, (B) 3 g L⁻¹, (C) 4 g L⁻¹.

Tabela 26 – Constante de velocidade de decaimento (K) da DQOF.

K (d ⁻¹)	Lodo				Rúmen caprino			Rúmen bovino	
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
K DQOF	0,14	0,14	0,10	0,12	0,11	0,06	0,10	0,10	0,10
R ²	0,97	0,83	0,96	0,77	0,95	0,75	0,84	0,94	0,95

4.2.2.4 Volume de biogás

O volume acumulado de biogás durante o período de ensaio está representado nas Figuras 17a, b e c.

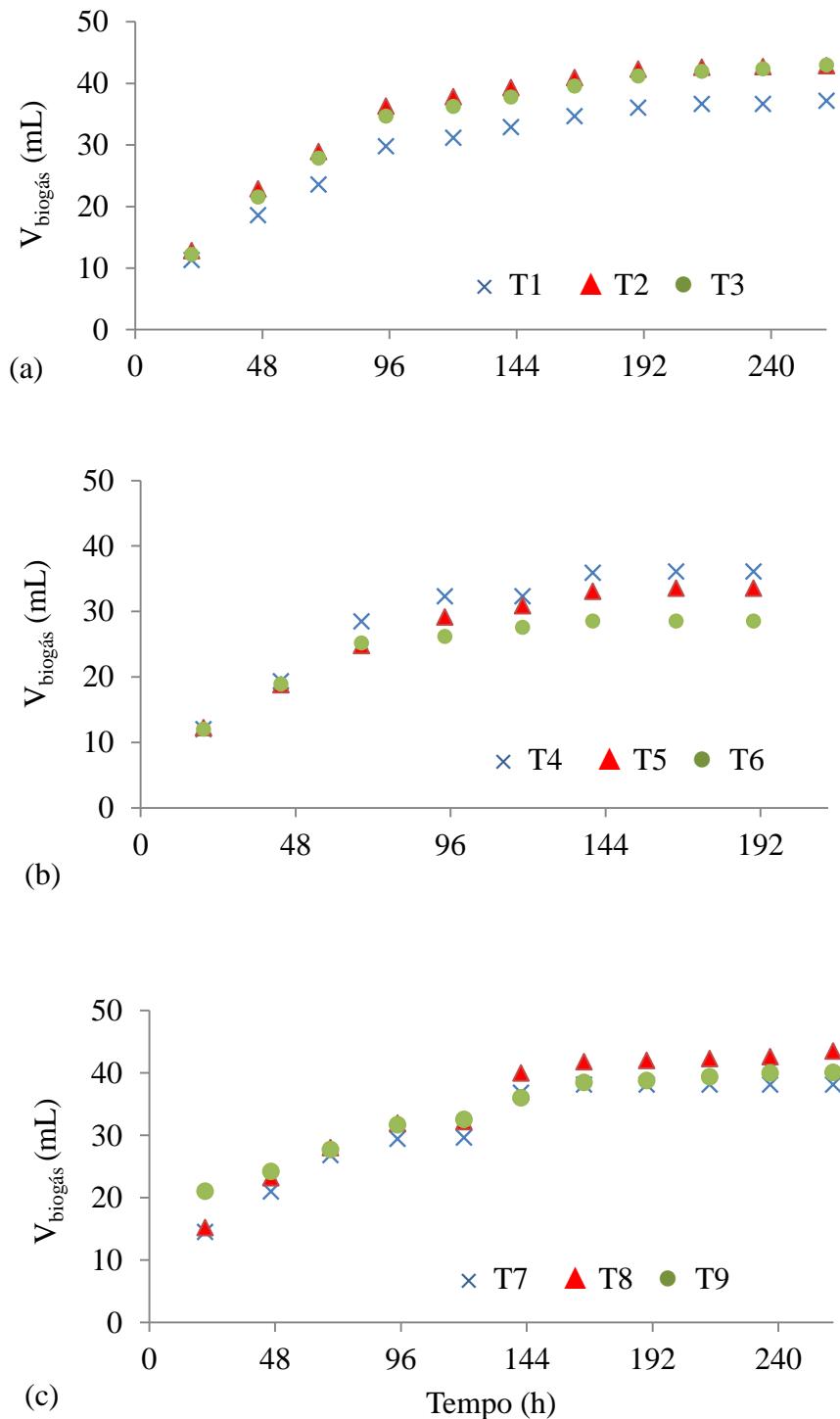


Figura 17 – Volume acumulado de biogás para experimentos usando lodo (a), rúmen caprino (b) e rúmen bovino (c) a concentrações (em g SSV L⁻¹) de \times 2, \blacktriangle 3, \bullet 4.

Os valores de volume de biogás ($V_{biogás}$) foram submetidos ao teste de Shapiro-Wilk ao nível de 5% de significância, sendo obtido um p-valor menor que 0,01 indicando que os dados apresentaram distribuição normal (APÊNDICES P, Q e R).

A produção de biogás pode ser verificada nas primeiras 24 horas para todos os tratamentos, tendendo a estabilização próxima às 192 h de degradação para o lodo e aproximadamente às 165 h para os tratamentos com rúmen, quando se estabilizou também os valores da DQO_F no efluente.

O maior $V_{biogás}$ (mL) ocorreu para o T2 ($42,07 \pm 1,09$), T3 ($41,93 \pm 1,99$) e T8 ($40,93 \pm 0,66$). Os menores valores para o T4 ($27,47 \pm 1,33$), T5 ($29,27 \pm 0,24$) e T6 ($26,93 \pm 0,35$), ou seja, a maior produção de biogás ocorreu com o lodo, seguida do rúmen bovino e rúmen caprino. Observando que o rúmen bovino com 2 g L^{-1} (T8) não diferiu estatisticamente a nível de 1% de probabilidade dos T2 e T3, assim como não diferiram entre si volumes produzidos para o rúmen caprino.

De acordo com Suzuki *et al.* (2012) em reatores de uma fase é comum a manipueira acidificar, levando ao colapso da produção de biogás. Isto pode ter ocorrido nos T4, T6 e T9 os quais apresentaram elevados acúmulos de AGV. No entanto, Wang *et al.* (2009) detectaram altas concentrações de ácido acético que não inibiram significativamente a atividade das arqueias metanogênicas, obtendo o máximo rendimento de metano acumulado com valores de $1,6\text{ g L}^{-1}$ ácido acético, valor superior a média dos valores de AGV nos efluentes deste estudo ($1,236\text{ g L}^{-1}$ ácido acético), o que pode indicar que os elevados valores de AGV podem não ter causado a inibição da comunidade metanogênica.

Resultados recentes de estudo de Franke-Whittle *et al.* (2014) reforçam esta suposição. Tal estudo foi realizado para determinar se diferenças nos níveis de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios poderiam resultar em variações nas comunidades metanogênicas, investigando os gêneros *Methanosaeta*, *Methanosarcina*, *Methanothermobacter*, *Methanoculleus* e *Methanobacterium*. Obtiveram que nos diferentes reatores estudados as comunidades arqueias permaneceram estáveis, e que as mudanças nos níveis de AGV não alteraram muito aos micro-organismos metanogênicos dominantes, revelando inclusive que a diversidade nas metanogênicas foi maior do que a encontrada na matriz microbiana.

A Tabela 27 apresenta as produções de metano em termos de volume teórico de metano (V_{TCH_4}), volume de metano (V_{*CH_4}) medido, rendimento de metano em relação ao metano teórico (R_{CH_4}), a taxa de produção de metano teórica (T_{TCH_4}) e a taxa de produção de

metano obtida neste experimento (T_{CH_4}) em L CH₄ g⁻¹DQO_{rem}. O volume de metano, nesta fase, (V_{*CH_4}) foi estimado em 75% do V_{Biogás} do experimento, baseando-se em Shah *et al.* (2014).

Utilizando as Equações 5, 6 e 7 descritas no item 3.3.3, e ajustando-se a temperatura de incubação dos ensaios, calculou-se o volume teórico de metano (V_{TCH_4}) de 0,0462 L para os ensaios com lodo (32 °C) e de 0,0480 L com rúmen (39 °C). Posteriormente, através da Equação 10, foram obtidos os rendimentos de metano (R_{CH_4}).

Tabela 27 – Produções de metano durante a biodegradação da manipueira.

T	V_{TCH_4} (L)	V_{*CH_4} (L)	R_{CH_4} (%)	T_{TCH_4} (LCH ₄ g ⁻¹ DQO _{rem})	T_{CH_4} (LCH ₄ g ⁻¹ DQO _{rem})	R_{CH_4} (%)
T1	0,0462	0,025 ± 0,002	53,57	0,394	0,20 ± 0,02	51,76
T2	0,0462	0,032 ± 0,008	68,29	0,394	0,24 ± 0,01	58,38
T3	0,0462	0,031 ± 0,016	67,75	0,394	0,25 ± 0,01	63,45
T4	0,0480	0,021 ± 0,001	42,92	0,407	0,11 ± 0,02	21,03
T5	0,0480	0,022 ± 0,004	45,35	0,407	0,12 ± 0,01	29,48
T6	0,0480	0,020 ± 0,003	42,08	0,407	0,22 ± 0,01	54,05
T7	0,0480	0,026 ± 0,002	54,17	0,407	0,14 ± 0,00	34,40
T8	0,0480	0,031 ± 0,005	63,96	0,407	0,27 ± 0,04	66,34
T9	0,0480	0,026 ± 0,003	53,60	0,407	0,14 ± 0,01	34,39

V_{TCH_4} : volume teórico de metano;

V_{*CH_4} : volume de metano medido;

R_{CH_4} : rendimento de metano em relação ao metano teórico;

T_{TCH_4} : taxa de produção de metano teórica;

T_{CH_4} : taxa de produção de metano obtida neste experimento em L CH₄ g⁻¹DQO_{rem}

As maiores produções de metano ocorreram para os T2, T3 e T8, em acordo com os tratamentos de maiores eficiências de remoção de DQO_F para o lodo de 88% e 89%, respectivamente. Já para o rúmen, o T8 embora tenha apresentado maior produção de metano, sua remoção de DQO não foi a maior, sendo de 67%, enquanto T7 foi de 90%. Esta eficiência pode ter parcela de remoção de DQO por processos não biológicos.

Os maiores rendimentos de metano em relação ao metano teórico (R_{CH_4}) foram de 68,3%, 67,7% para o lodo com 3 g L⁻¹ e 4 g L⁻¹, respectivamente e de 63,96% para o rúmen bovino com 3 g L⁻¹. Valores estes muito próximos aos valores obtidos por Baba *et al.* (2013), que pré tratando resíduos de papel com fluido ruminal observaram rendimentos de CH₄ em relação ao metano teórico de 60,8, 73,4% e 64,2%.

Yue *et al.* (2012), comparando micro-organismos ruminais e de lodo em processo de digestão anaeróbia de resíduos de plantas aquáticas mostraram que o rendimento de metano expresso em DQO, foi maior no reator inoculado com lodo ($2,322 \text{ g DQO L}^{-1}$) do que no reator inoculado com rúmen ($1,814 \text{ g DQO L}^{-1}$).

Para a presente pesquisa as eficiências de remoção do lodo não diferiram estatisticamente das do rúmen bovino, mas diferiram do rúmen caprino quando aplicado o teste de Tukey. Provavelmente a inibição das metanogênicas observada para os tratamentos com rúmen caprino pode não ter sido causada por falta de nutrientes ou presença de compostos tóxicos, pois os micro-organismos receberam suplementação de nutrientes e embora o cianeto seja considerado tóxico, os valores do cianeto da manipueira deste estudo ($0,03 \text{ g L}^{-1}$) estiveram bem abaixo do que foi considerado tóxico para as bactérias anaeróbias de lodo ($0,125 \text{ g L}^{-1}$) segundo Gijzen *et al.* (2000). Tal comportamento pode ser atribuído as concentrações de AGV mais elevadas no rúmen.

Com base na estequiometria da digestão anaeróbia a taxa de produção de metano teórico (T_{CH_4}) foi ajustada à temperatura de incubação utilizada nos ensaios. No caso do lodo incubado a 32°C a T_{CH_4} ajustada foi de $0,394 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{rem}}$. Para os ensaios com inóculos ruminais, incubados a 39°C a T_{CH_4} ajustada foi de $0,407 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{rem}}$. A taxa de produção de metano, T_{CH_4} ($\text{L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{rem}}$) foi então calculada, com dados da Tabela 28 ($V_{\text{biogás}}$) e com os valores da massa de DQO_{rem} obtida da Equação 12.

Observa-se que as taxas de produção de metano (T_{CH_4}) para o lodo foram as que mais se aproximaram da taxa de produção de metano teórico ($0,394 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{rem}}$), com 51,76% (T1), 58,38% (T2) e 63,45% (T3), estando tanto mais próxima do teórico na proporção de aumento da concentração da biomassa. Porém a T_{CH_4} do T8 ($0,27 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{rem}}$) foi a que mais se aproximou da teórica.

Em geral, os tratamentos com lodo e o tratamento T8 com rúmen bovino, apresentaram as melhores T_{CH_4} , estando estas muito próximas aos valores para o lodo encontrados por Barana (2000) de $0,22$ e $0,24 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{rem}}$ em escala de laboratório e de $0,19$ e $0,21$ em escala piloto, ambos utilizando manipueira como substrato e lodo como inóculo.

Zhang *et al.* (2013) tratando manipueira com inóculo lodo em fase única, obtiveram taxa de produção de metano de $0,125 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{rem}}$. Yue *et al.* (2012) obtiveram taxas de

produção de metano maiores em reatores inoculados com rúmen ($0,207 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) que em reatores de fase única, inoculados com lodo ($0,120 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$).

4.2.2.5 Balanço de demanda química de oxigênio

Conforme Equações 6, 10 e 13 foi elaborado o balanço de DQO, apresentado na Tabela 28. Os tratamentos com lodo e rúmen bovino apresentaram os melhores desempenhos quanto à remoção dos compostos biodegradáveis e transformados em metano (%DQO_{CH4}), sendo as maiores parcelas observadas no T2, T3 com lodo e T7 com rúmen bovino.

Tabela 28 – Balanço de DQO.

	Lodo			Rúmen caprino			Rúmen bovino		
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
DQO _{Af}	0,165	0,154	0,139	0,304	0,283	0,221	0,207	0,175	0,195
DQO _{EF}	0,033	0,019	0,016	0,099	0,097	0,124	0,021	0,057	0,061
DQO _{rem}	0,132	0,135	0,123	0,205	0,186	0,097	0,186	0,118	0,134
DQO _{CH4}	0,109	0,111	0,102	0,169	0,154	0,080	0,153	0,097	0,111
DQO _{biom}	0,023	0,024	0,022	0,036	0,033	0,017	0,033	0,021	0,024
%DQO _{CH4}	66	72	73	56	54	36	74	55	57
%DQO _{biom}	14	16	16	12	12	8	16	12	12
%DQO _{AGV}	20	12	12	33	34	56	10	33	31

O mesmo comportamento foi observado para o percentual da parcela de DQO afluente convertida em biomassa (%DQO_{biom}). As menores parcelas da DQO afluente convertida em metano e convertida em biomassa foram observadas nos tratamentos com rúmen caprino. Consequentemente, as maiores parcelas de DQO afluente ainda presente como AGV no efluente, ocorreram para o T4, T5 e T6 correspondentes as menores parcelas de DQO afluente convertida em metano, mesmo porque os tratamentos com inóculos ruminais apresentaram acúmulo de AGV.

Este comportamento observado para o rúmen, pode ser atribuído ao fato de que segundo Hook *et al.* (2010), grande parte das espécies de arqueias presente no rúmen são hidrogenotróficas, e assim praticamente todo metano ruminal é produzido pelas reações de redução do hidrogênio e do dióxido de carbono visto que, os AGV não são comumente usados como substrato para a metanogênese e a conversão deles a hidrogênio e dióxido de carbono seja um processo lento que é inibido pelo próprio ecossistema ruminal.

4.2.3 Efeito da temperatura de incubação na atividade microbiana ruminal

4.2.3.1 Avaliação do pH, alcalinidade bicarbonato e ácidos graxos voláteis

O teste de normalidade indicou distribuição normal para os dados de pH (Shapiro-Wilk p-valor 0,0806), AB (Shapiro-Wilk p-valor 0,8510) e AGV (Shapiro-Wilk p-valor 0,23117), nos efluentes dos frascos reatores a 32 e 39 °C (APÊNDICE S). Os dados de pH, AB e AGV, com valores médios e desvios padrão estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 – Médias e desvio padrão do pH, AB e AGV no dia zero e no último dia (8º dia).

	Dia zero		Último dia (8º dia)	
	32 °C	39 °C	32 °C	39 °C
pH	6,75 ± 0,08	6,83 ± 0,08	7,00 ± 0,00 b	8,00 ± 0,00 a
AB (g CaCO ₃ L ⁻¹)	0,199 ± 0,008	0,225 ± 0,044	0,151 ± 0,008 a	0,141 ± 0,006 a
AGV (g HAc L ⁻¹)	0,655 ± 0,033	0,654 ± 0,005	0,628 ± 0,021 a	0,626 ± 0,003 a

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ($p>0,05$) pelo teste de Tukey.

O teste de Tukey com nível de significância de 1%, identificou que os valores de pH no efluente são estatisticamente diferentes, ou seja a temperatura influenciou no valor de pH. Os valores de pH do afluente (dia zero) foram próximos de 6,80. O pH dos efluentes (8º dia) estiveram próximo da neutralidade à 32 °C e apresentaram caráter alcalino (8,00) à 39 °C de forma que houve aumento do pH no efluente durante o período da biodegradabilidade no caso da biomassa à 39 °C, afastando-se da faixa ideal para os micro-organismos metanogênicos que segundo Speece (2008) é de 6,50 a 7,00.

Para os dados de AB e AGV, não houve diferença significativa ao aplicar a ANOVA (APÊNDICES T e U). Ou seja, a temperatura testada de 32°C e 39°C não influenciou nos resultados da AB e do AGV durante a biodegradação da manipueira com rúmen bovino.

4.2.3.2 Remoção de compostos orgânicos biodegradáveis

O teste de normalidade indicou distribuição normal para os valores da eficiência de remoção da DQO_F, carboidrato, sólidos totais da fase líquida e sólidos totais voláteis. O teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade foi aplicado às médias das eficiências de remoção no intuito de avaliar se as temperaturas de incubação de 32 °C e 39 °C afetariam tais eficiências (APÊNDICES V, X, Z e AA respectivamente).

A estatística descritiva dos resultados das eficiências de remoção da DQO_F, glicose, ST e STV a 32 °C e 39 °C para o efluente encontra-se na Tabela 30.

Tabela 30 – Estatística descritiva dos resultados da biodegradabilidade a 32 °C e 39 °C.

	ER (%) a 32°C				ER (%) a 39°C			
	DQO _F	Glicose	ST	STV	DQO _F	Glicose	ST	STV
	----- g L ⁻¹ -----				----- g L ⁻¹ -----			
Média	71,7 a	76,2 a	33,3b	46 c	70,5 a	75,7 a	36 b	41,3c
DP	3,2	2,3	5,1	1,3	4,1	3,9	6,9	2,9
CV (%)	4,44	3,04	15,23	2,90	5,8336	5,13	19,28	7,01

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ($p>0,05$) pelo teste de Tukey.

Os resultados estatísticos de comparação entre as médias das eficiências de remoção de DQO_F, glicose, ST e STV não foram significativos. Dessa forma, a análise estatística evidenciou que as temperaturas avaliadas não afetaram a atividade microbiana do inóculo ruminal durante a biodegradação da manipueira.

Os valores dos SSV da biomassa nos frascos reatores para o último dia foram de 3,483 g L⁻¹ a 32 °C e de 4,874 g L⁻¹ a 39 °C. Como era de se esperar houve aumento da concentração dos sólidos suspensos voláteis na biomassa, tanto para a biodegradação a 32 °C como a 39 °C. Os dados de SSV da biomassa não apresentaram distribuição normal, sendo então aplicado o Teste de Mann-Whitney para comparação de dois grupos de amostras visto que Kruskal-Wallis aplica-se a mais de dois grupos (APÊNDICE AB). Contudo, comparando estatisticamente a média dos acréscimos dos valores de SSV da biomassa, não houve significância entre as temperaturas avaliadas.

4.2.3.3 Volume de Metano

Os valores de V_{CH4} ao final do período de oito dias de biodegradação foram submetidos ao teste de Shapiro-Wilk ao nível de 5% de significância, evidenciando a normalidade dos dados, assim como a não significância entre os dados (APÊNDICE AC).

A Figura 18 apresenta o volume acumulado do gás metano durante o período de ensaio. A produção de metano pode ser verificada nas primeiras 24 horas para os dois tratamentos. Do volume produzido ao final do 8º dia foi descontado o volume endógeno o qual correspondeu a 8 mL para os frascos controles incubados a 32 °C e 10 mL para os

frascos controle a 39 °C, resultando em volume total de metano efetivamente produzido de 49 mL e 52 mL respectivamente.

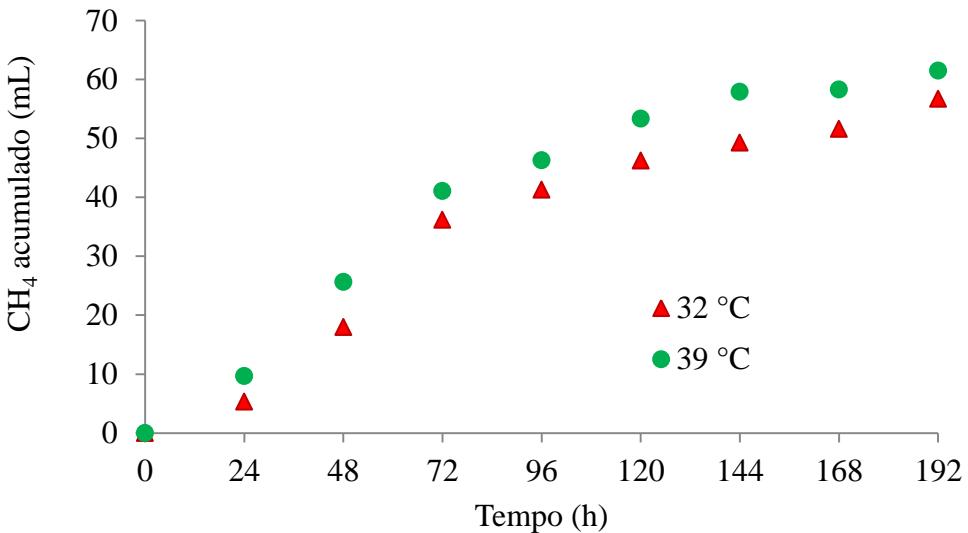


Figura 18 - Volume acumulado de metano para experimentos usando rúmen bovino a temperaturas (°C) de ▲ 32 e ● 39.

Aplicando-se o coeficiente de produção celular Y_{obs} de 0,15 d DQO g⁻¹ DQO_{rem} e ajustando-se a temperatura dos ensaios, calculou-se o V_{TCH_4} de 0,0632 L a 32 °C e de 0,0653 L a 39 °C. Assim, com base no volume medido, o rendimento de metano foi 77% e 79% para os experimentos a 32 °C e a 39 °C, respectivamente.

Portanto, não havendo diferenças significativas entre os resultados obtidos na biodegradação utilizando inóculo ruminal bovino a diferentes temperaturas, infere-se que a atividade da biomassa não foi influenciada estatisticamente pelas temperaturas avaliadas.

4.3 FASE III: DIGESTÃO ANAERÓBIA DA MANIPUEIRA EM REATOR UASB

4.3.1 Caracterização da manipueira

Nesta fase foram utilizadas manipueira coletados em duas épocas distintas, 19/01/2015 e 13/05/2015, cujas características estão apresentadas na Tabela 31. As variações observadas podem ser decorrentes dos fatores já citados, uma vez que as amostras foram coletadas na mesma casa de farinha. Muito embora, perceba-se que apenas quatro variáveis apresentaram

maiores diferenças entre a primeira e a segunda coleta, ou seja, o nitrogênio e fósforo total, AGV e glicose.

Tabela 31 – Composição da manipueira utilizada na fase III.

Parâmetros	Unidades	19/01/2015	13/05/2015
pH	-	4,6	4,2
DQO _T	(g L ⁻¹)	25	22
DQO _F	(g L ⁻¹)	23	20
DBO _{5T}	(g L ⁻¹)	18	19
DBO _{5F}	(g L ⁻¹)	17	15
Fósforo total	(g L ⁻¹)	3	1
Nitrogênio amoniacal	(g L ⁻¹)	3,2	1,7
Nitrogênio total	(g L ⁻¹)	5,1	3,0
Cianeto total	(g L ⁻¹)	0,46	0,48
ST	(g L ⁻¹)	45,5	40,2
STF	(g L ⁻¹)	4,1	3,3
STV	(g L ⁻¹)	41,4	36,9
Alcalinidade total	(g CaCO ₃ L ⁻¹)	1,6	1,4
Ácidos graxos voláteis	(g HAc L ⁻¹)	8,7	3,0
Glicose	(g glicose L ⁻¹)	57	25
DQO:N:P	-	25:5:3	22:3:1
DQO/DBO ₅	-	1,36	1,16

A relação DQO/DBO₅ permaneceu praticamente inalterada, assim como foi mantido o caráter ácido em função dos valores de pH.

Quanto a disponibilidade de nutrientes presente na manipueira para os micro-organismos, de acordo com Lettinga *et al.* (1996), para efluente contendo grande quantidade de carboidratos, no processo de digestão anaeróbia assume-se a relação DQO:N:P de 350:5:1 como adequada para o crescimento microbiano, considerando-se biomassa com elevado coeficiente de produção celular ($Y \sim 0,15$ gSSV g⁻¹ DQO).

De acordo com Sant'Anna Jr. (2010) está proporção numérica são apenas indicações da possível demanda microbiana de nitrogênio e fósforo e recomenda que não devam ser tomadas como sendo valores definitivos.

4.3.2 Avaliação da partida e operação dos reatores

A estatística descritiva com os valores médios e o desvio padrão (DP) das COV, das concentrações afluentes e efluentes das variáveis de monitoramento e eficiências de remoção

está apresentada nas Tabelas dos APÊNDICES AD, AE e AF para as etapas I, II, III e IV. Os dados para as etapas V, VI, VII e VIII encontram-se nas Tabelas dos APÊNDICES AG, AH, AI e AJ.

4.3.2.1 Eficiência de remoção de matéria orgânica expressa em demanda química de oxigênio na partida e operação dos reatores

Etapas I a IV

Os valores das concentrações de DQO afluente e efluente e eficiência de remoção avaliados na partida e operação dos reatores apresentaram normalidade ao ser aplicado o teste de Shapiro-Wilk.

O comportamento da DQO_F afluente e efluente dos reatores e a eficiência de remoção de DQO, durante as etapas de partida e operação está apresentado na Figura 19 para o reator 1, Figura 20 para o reator 2, Figura 21 para o reator 3.

Durante as etapas I e II da partida dos reatores, quando foram utilizadas COV de 1,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹ em batelada na etapa I e fluxo contínuo etapa II, a eficiência de remoção média da DQO permaneceu em um patamar entre 66 e 68%, para os três reatores, apresentando estabilidade.

Analizando-se ainda o gráfico da Figura 19 observa-se uma leve tendência de aumento da eficiência de remoção da DQO na etapa II (COV de 1,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹, fluxo contínuo e TDH 1d), mesmo para o R1 que operou com TDH de 8 horas.

As eficiências de remoção estiveram então próximas as de Ribas e Barana (2003) que obtiveram eficiência de remoção de 71% quando utilizou TDH de 4 dias e COV de 0,86 kg DQO.m³.d⁻¹ com TDH de 4 dias, sendo este o melhor resultado entre COVs que variaram de 0,48 a 2,46 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

A eficiência de remoção maior que 60%, indicou que a biomassa não estava apresentando problemas de adaptação à manipueira, o aumento da COV foi iniciado (Etapa III), sendo então aplicada uma COV de 3 g DQO L⁻¹ d⁻¹ para os três reatores, porém mantendo o TDH de 8h para o R1 e de 12h para o R2 e R3.

Observa-se que nos 8 dias de duração da etapa III, houve maiores oscilações na eficiência de remoção da DQO, porém os valores mínimos se mantiveram em torno de 60%, sendo o R2 o que menos oscilou, apresentando boa estabilidade e remoção média de DQO de DQO de 84%, com uma remoção mínima de 74% e máxima de 87%.

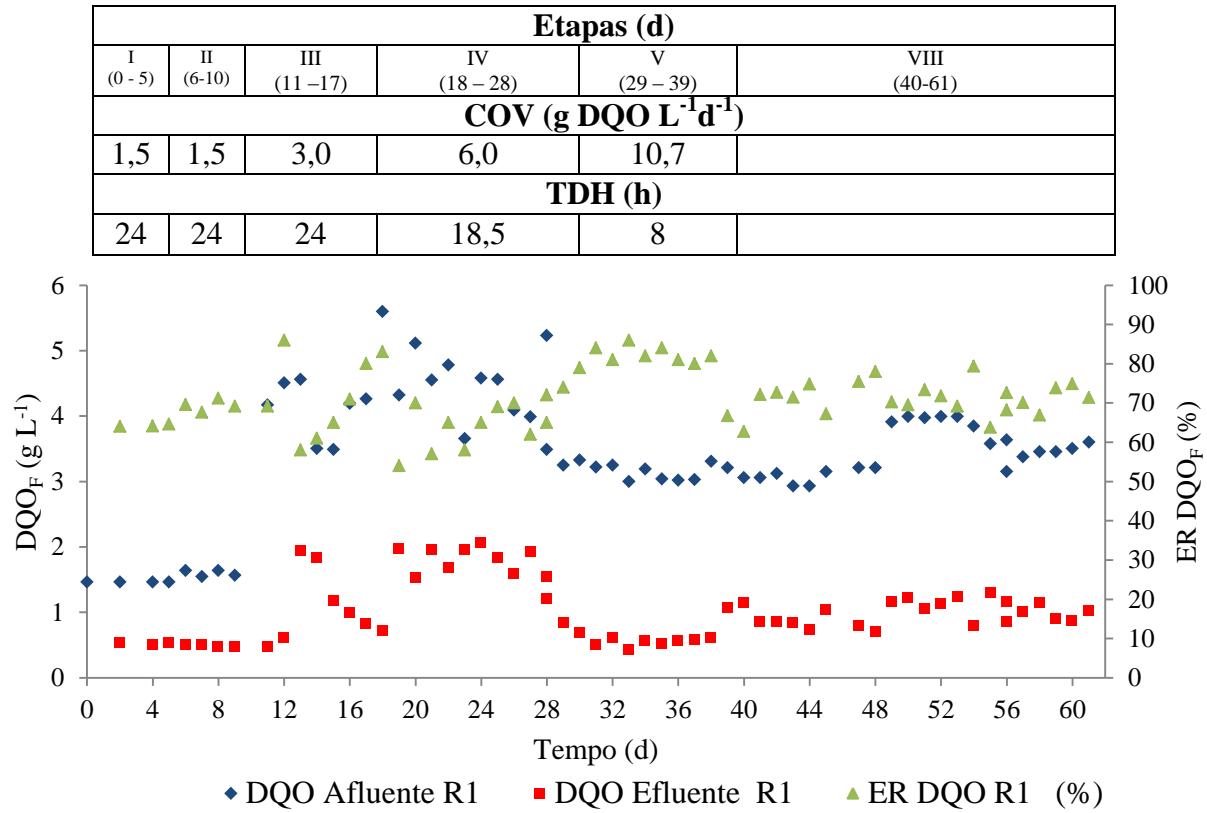


Figura 19 – Variação da DQO_F efluente e da ER da DQO_F no reator 1 (R1).

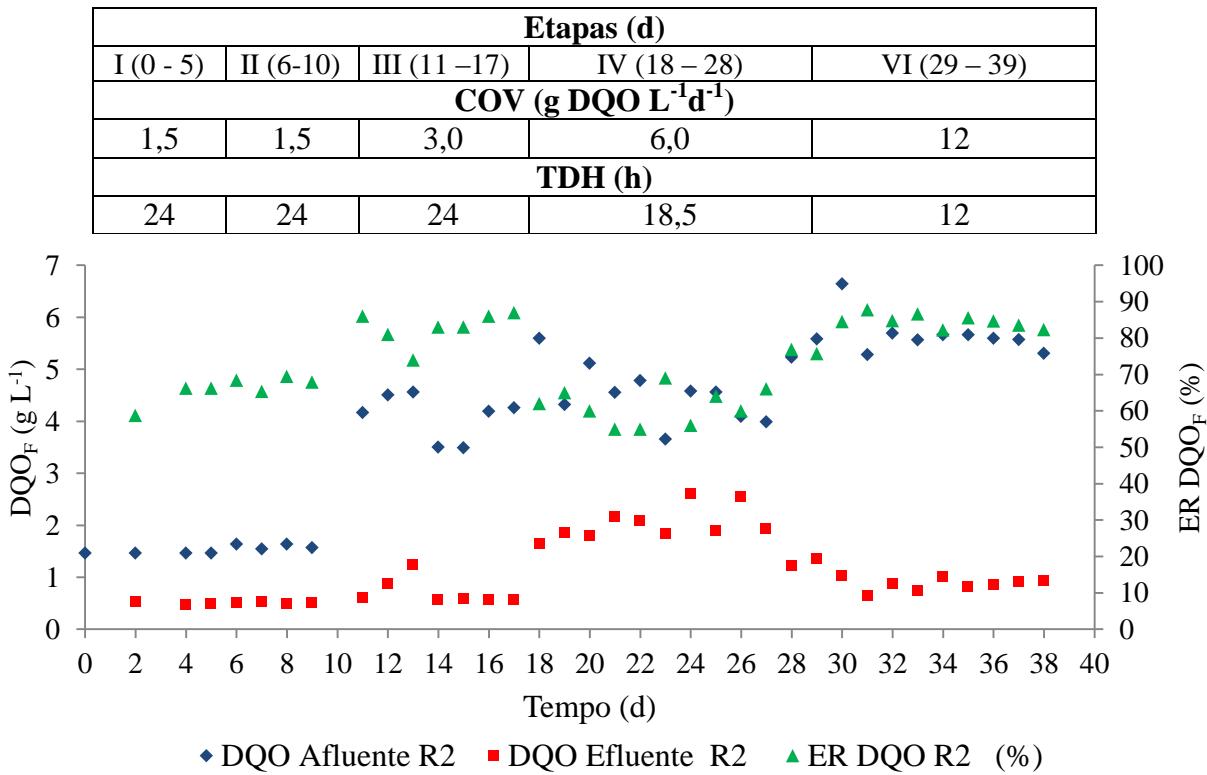


Figura 20 – Variação da DQO_F efluente e da ER da DQO_F no reator 2 (R2).

Etapas (d)				
I (0 - 5)	II (4-10)	III (11 – 17)	IV (18 – 28)	VII (29 – 39)
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)				
1,5	1,5	3,0	6,0	15,5
TDH (h)				
24	24	24	18,5	12

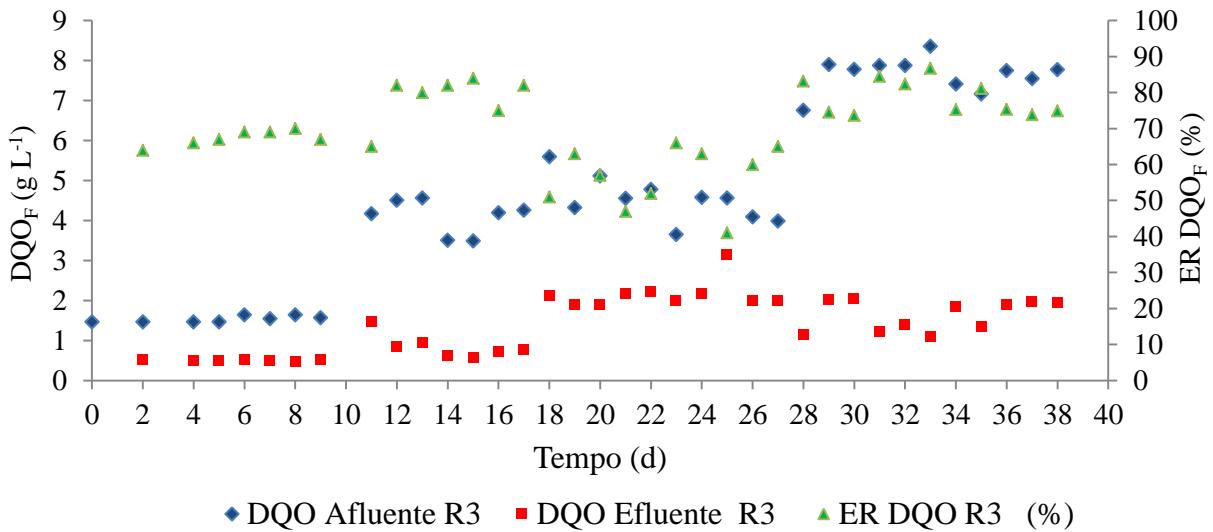


Figura 21 – Variação da DQO_F efluente e da ER da DQO_F no reator 3 (R3).

Por volta do segundo dia o R3 apresentou uma queda na remoção da DQO, recuperando-se e reduzindo novamente a remoção no sexto dia, quando então se recuperou novamente. A remoção média de DQO do R3 na etapa III foi de 78%, com remoção mínima de 65% e máxima de 84%.

O gráfico das remoções de DQO mostra ainda que houve uma tendência do R1 a aumento progressivo da eficiência de remoção a partir da queda de valor observada por volta do segundo dia de aumento de carga, de forma que ao fim do oitavo dia sua eficiência de remoção foi de 84%. Salienta-se que, mesmo com menor TDH apresentou remoção média de 74%, mínima de 58% e máxima de 86%. Tais oscilações podem ser explicadas pela adaptação da biomassa à elevação da carga orgânica, pois as cargas de entrada foram mantidas constantes.

Considerando então que no período de 17 dias a remoção média dos três reatores estavam no patamar de 74 a 84%, procedeu-se ao aumento de carga e, portanto, mudança de condição operacional. A carga aplicada foi dobrada para os três reatores ($6 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), e o TDH diminuído para 18,5h, iniciando assim a etapa IV.

Observa-se então nesta etapa, que houve redução de eficiência de remoção para os três reatores, porém o R1 foi o que apresentou melhor desempenho mesmo com menor TDH. O R3 foi o que apresentou menor eficiência de remoção da DQO de 61%, enquanto para o R1 a média foi de 67%. Ao fim do vigésimo oitavo dia observa-se então através do gráfico de remoção da DQO que há uma tendência de elevação.

Ribas e Barana (2003) estudaram o processo de partida de reator tipo *plug flow*, tratando manipueira de fecularia, adotando duas estratégias. Iniciaram com um TDH de 16,6 dias e COV de 3,1 g DQO L⁻¹ d⁻¹ reduzindo-se o TDH e a COV até 9,6 dias e 2,9 g DQO L⁻¹ d⁻¹ respectivamente. Em seguida fixaram o TDH em 4 dias e aumentaram gradativamente as cargas orgânicas de 0,48 até 2,46 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Não utilizaram inóculo até o 45º dia, quando então devido a uma queda brusca de pH, utilizaram esterco bovino para enriquecer o efluente com Arqueas metanogênicas, deixando o reator sem alimentação por 15 dias. Obtiveram como melhores resultados na primeira condição reduções de DQO de 71% com COV de 0,86 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e reduções de DQO de 60% no TDH de 9,6 dias e COV de 2,9 g DQO L⁻¹ d⁻¹ para a segunda condição. As autoras não avaliaram produção de biogás.

Mai (2006) estudou o processo de partida em reator UASB com manipueira de fecularia, utilizando como inóculo lodo de tanque séptico e suplementação de nutrientes e alcalinidade. Adotando COV de 3 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH variando de 8h a 10h por 37 dias obteve remoções de DQO da ordem de 93-96% e 0,9 a 1,3 L de biogás por dia. Com COV de 11 a 12 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 8h a 10h (70 dias), a remoção de DQO variou de 53% a 89%. Com COV de 15,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 8h a 11h (114 dias), a remoção de DQO variou de 15% a 44%, valores inferiores aos obtidos por esta pesquisa para a mesma condição.

Shanmugam e Akunna (2008) utilizaram efluente sintético com COV de 3 g L⁻¹ d⁻¹, para partir um reator UASB com volume de 10 L, a 35 °C e pH ajustado a 7,5, utilizando como inóculo lodo de um UASB que tratava efluente de fábrica de papel. No quinto dia de operação já obtiveram 88% de remoção de DQO.

Borges *et al.* (2009) obtiveram remoção média de DQO de 49% da matéria orgânica avaliando a partida e a adaptação de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) inoculado com lodo, no tratamento de águas residuárias do processamento primário dos frutos do cafeiro. Adotaram como condição a suplementação de alcalinidade pelo uso de 0,15 g carbonato de sódio g⁻¹DQO e tempo de 40 dias, com o reator trabalhando sob carga orgânica volumétrica média de 2,66 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A quantidade de lodo utilizada foi de 10 g SVT L⁻¹

reator⁻¹, porém a origem do lodo não foi informada assim como não foi monitorada a produção de biogás.

Etapas V a VIII

As COV foram calculadas com base na DQO total e DQO filtrada. As vazões médias afluente dos reatores foram de 9,4 L d⁻¹ (V), 6,3 L.d⁻¹ (VI), 6,3 L d⁻¹ (VII) e 9,4 L d⁻¹ (VIII).

O teste de normalidade indicou a distribuição dos dados da eficiência de remoção de DQO e de glicose como dados não paramétricos, aplicando-se assim o teste de Kruskal-Wallis. A ANOVA mostrou que as eficiências de remoção da DQO_F para as condições operacionais das etapas V, VI, VII e VIII diferiram a nível de 1% de probabilidade ($F = 12.2281$) e CV de 6,08% (APÊNDICE AL).

A comparação das médias pelo Teste de Kruskal-Wallis com nível de 5% mostrou que apenas a condição VIII diferiu das demais (APÊNDICE AM). Para os dados de remoção de glicose não houve diferença significativa entre as condições operacionais das etapas V, VI, VII e VIII (APÊNDICE AN).

As concentrações de glicose afluente e efluente e remoções médias de glicose para as etapas V a VIII apresentam-se na Figura 22.

Para o reator 1 (etapa V) (COV de 10,7 g L⁻¹ d⁻¹, TDH 8h), a DQO_F afluente média foi de 3,17 g L⁻¹ e a DQO_F média efluente foi de 0,65 g L⁻¹ com uma eficiência de remoção média de 80% para DQO e de 83% para glicose.

O reator 2 (etapa VI) (COV de 11,7 g L⁻¹ d⁻¹, TDH 12h), apresentou DQO_F afluente média de 5,62 g L⁻¹ e DQO_F média efluente de 0,91 g L⁻¹ com uma eficiência de remoção média de 84% e remoção média de 86% nas concentrações de glicose.

A concentração de DQO_F afluente média do reator 3 (etapa VII) (COV de 15,5 g L⁻¹ d⁻¹, TDH 12h), foi 7,66 g L⁻¹ e da DQO_F média efluente foi de 1,68 g L⁻¹ com uma eficiência de remoção média de 78%, e de 85% para a glicose.

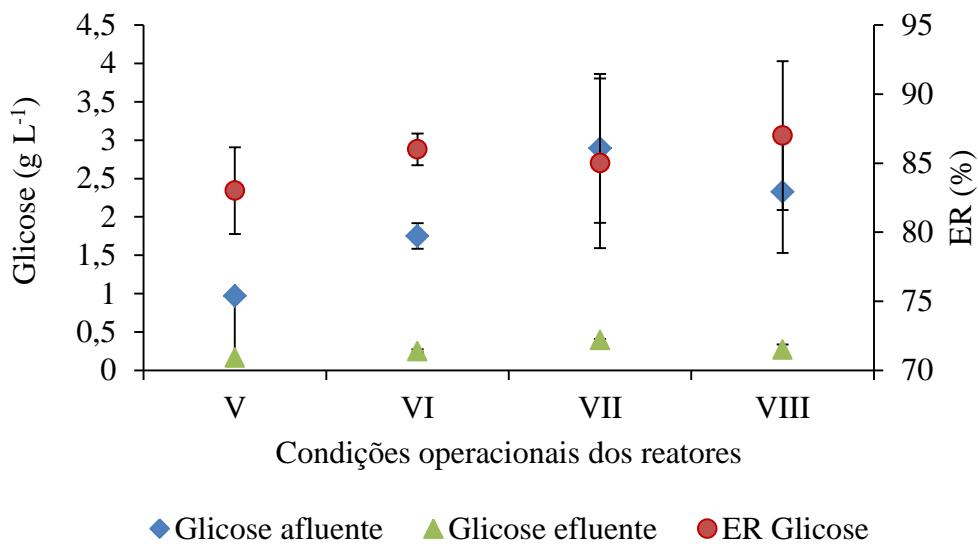


Figura 22 – Concentrações de glicose afluente e efluente dos reatores versus a eficiência de remoção.

Para a condição operacional da etapa VIII (reator 1) (COV de $12 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, TDH 12h), a DQO_F afluente média foi de $3,44 \text{ g L}^{-1}$ e a DQO_F média efluente foi de $1,00 \text{ g L}^{-1}$ com uma eficiência de remoção média de 71%, e de 87% para a glicose.

A menor remoção de DQO_F (71%) ocorreu na condição operacional da etapa VII, com COV de $12 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e TDH 8h, e a condição VI, mesma COV, porém TDH elevado para 12h apresentou a maior remoção de DQO_F (84%), atingindo remoções máximas de 88%.

Observa-se que as demais condições, apresentaram eficiências de remoção semelhantes. A remoção de DQO_F (80%) da condição V, com carga orgânica de $10,7 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e TDH 8h foi estatisticamente igual a VII, COV de $16 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e TDH 12h (78,8%).

No entanto observa-se na Figura 28 que esta mesma condição operacional VII ($12 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, TDH 8h) foi a que apresentou melhor remoção de glicose. Nota-se então que, ao aumentar a COV no reator 1 de 10,7 para $12 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, mantendo-se o TDH de 8h houve redução de remoção de DQO, porém com valores de remoção de glicose semelhantes, indicando uma boa remoção de compostos orgânicos solúveis.

São poucas as referências na literatura semelhantes com reatores UASB, fase única sem qualquer modificação para estudos com manipueira. No entanto o estudo de Mai (2006) com manipueira de fecularia utilizou reatores UASB com TDH e COV muito semelhantes as deste estudo, também em escala laboratorial. De forma que ao aplicar uma COV de $10 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e um TDH de 7,8h, durante 50 dias obteve remoção média de DQO filtrada de 89%.

Quando o autor aplicou uma COV de 14 g L⁻¹d⁻¹ e TDH de 10h, obteve remoção de DQO de 48%. Os reatores do estudo de Mai (2006) somente apresentaram melhores resultados que os deste estudo com COV de 10 g L⁻¹d⁻¹ e TDH variando de 8h a 12h, todavia com valores semelhantes (89%).

Estudos com manipueira, porém com outras configurações de reator e condições operacionais podem ser comparados com os resultados obtidos.

Barana (2000) utilizou reator acidogênico do tipo fluxo ascendente, TDH de um dia e temperatura mantida em 35 °C, seguido de reator metanogênico, do tipo filtro anaeróbio de fluxo ascendente, operado com TDH de três dias e temperatura de 32 °C, com e sem correção de pH, para tratar manipueira de fecularia. As menores taxas de redução de DQO foram constatadas nas etapas onde não houve correção de pH no afluente do reator acidogênico. Obteve reduções de carga orgânica de DQO de 75,24%, com carga de entrada de 9,45 g L⁻¹ 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 g L⁻¹ d⁻¹.

Comparando as reduções da carga orgânica obtidas no presente trabalho com as obtidas por Barana (2000), percebe-se que os resultados aqui foram mais promissores visto que, com COV de 10,7 g L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 8h a remoção média de DQO foi de 80% e com COV de 15,5 g L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 12h, a remoção foi de 78%. Ressalta-se que os resultados desse estudo foram obtidos em condições mais restritivas que as de Barana (2000), quando foram utilizados menores TDH, de cerca de nove e de seis vezes maior que o da referida autora.

Chaiprasert *et al.* (2003) realizaram tratamento de manipueira de fecularia com suplemento de minerais em reatores híbridos de fluxo ascendente com meio suporte de fibras de nylon. A maior redução de DQO foi de 80% para a carga orgânica de 4 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 5,4 d.

Rajasimman e Karthikeyan (2007) avaliaram o tratamento de manipueira de fecularia em um reator de leito fluidificado de três fases com suporte de biomassa de baixa densidade (partículas de polipropileno). A maior remoção de DQO, 93,8%, se deu com concentração inicial de substrato de 2,25 g L⁻¹ e TDH de 24h.

Correia e Del Bianchi (2008) avaliaram em reator anaeróbio compartimentado vertical (RACOV), o tratamento de manipueira de casa de farinha variando gradativamente as cargas orgânicas volumétricas de 0,63 a 3,3 g L⁻¹ d⁻¹, com TDHs entre 6 e 2,5 dias, suplementando a

alcalinidade com bicarbonato de sódio, em quantidade não informada, porém mantendo o valor do pH a $7,0 \pm 0,5$. Consideraram as remoções de DQO obtidas satisfatórias, cujos valores máximos foram de 96% em TDH de 3 dias e COV de $1,23 \text{ g DQO L}^{-1}$, e de 89% com TDH de 3 dias e COV de $3,3 \text{ g DQO L}^{-1}$.

O estudo de Shanmugam e Akunna (2008) que utilizaram efluente sintético com COV de $3 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, na partida de reator UASB (10 L, a 35°C e pH 7,5), testou COV de 10, 15, 20, 30 e $60 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, diminuindo o TDH de 6, 4, 3, 2 e 1h respectivamente. Cada condição teve duração de 24 dias. Obtiveram remoção de DQO_F de 51% quando testaram a COV de $60 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e TDH de 1h e observaram que a DQO do efluente aumentou com a diminuição do TDH.

Ferraz *et al.* (2009) tratou manipueira de fecularia a 35°C em um reator anaeróbio compartimentado de quatro câmaras de iguais volume, totalizando 4 L. Com DQO afluente variando de 2,0 a $5,0 \text{ g L}^{-1}$, obteve 92% de remoção e quando a DQO foi de $7,0 \text{ g L}^{-1}$ a remoção caiu para 83%. O TDH foi mantido em 3,5 dias.

Uma pesquisa com manipueira de fecularia foi realizada recentemente por Kuczman *et al.* (2014) embora de uma fase, com reator anaeróbio tubular horizontal piloto, baixas COV e maiores TDH. O reator tinha volume de $33,6 \text{ m}^3$ e alimentação, contínua por gravidade com meio suporte em peças de bambu. As cargas orgânicas em termos de DQO foram de 0,556; 0,670; 0,678 e $0,770 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ para os tempos de detenção hidráulica de 13,0; 11,5; 10,0 e 7,0 dias, sendo obtido reduções médias de DQO de 88; 80; 88 e 67% respectivamente. Ou seja, maior carga orgânica e menor TDH produziram a menor eficiência de remoção de DQO.

Podem-se identificar então neste estudo, dois pontos ótimos de redução de carga orgânica sejam a COV de $12 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e TDH de 12h, pois a remoção nesta condição foi de 84% e a COV de $15,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e TDH 12h com remoção média de 78%. Como era de se esperar a condição de maior COV com maior TDH não diferiu estaticamente, da condição de menor carga com menor TDH.

4.3.2.2 Produção de metano durante a partida e operação dos reatores

O gráfico da Figura 23 dispõe o volume de metano produzido ao longo do período de partida e operação dos reatores. A partir do segundo dia da fase de batelada foi registrado comportamento ascensional da produção de metano até o fim da etapa II (fluxo contínuo com COV de $1,5 \text{ g DQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$). O valor médio foi de $0,5 \text{ L d}^{-1}$ a $3,0 \text{ L d}^{-1}$ quando tendeu a

estabilidade, que perdurou por todas as fases seguintes, com valor de 4 L d⁻¹. Os valores foram bastante semelhantes ao estudo de Mai (2006) que obteve valores de 0,9 a 3,0 L d⁻¹.

Diante do exposto, considerando que as condições impostas à biomassa neste estudo, como maiores cargas orgânicas aplicadas, curto período de adaptação, e não suplementação de alcalinidade foram mais restritivas quando comparadas às condições acima relatadas, conclui-se que os reatores apresentaram boa eficiência de remoção de DQO, indicando que a biomassa teve boa aclimatação frente às condições adotadas.

Produção e rendimento de metano nas etapas V, VI, VII e VIII

O volume teórico de metano (V_{TCH_4}) calculado conforme Equação 7 descrita no item 3.3.3, ajustando-se a temperatura de incubação dos ensaios (30 °C) foi de 6,5 L d⁻¹ para condição operacional da etapa V; 8,1 L d⁻¹ para condição operacional da etapa VI; 10,6 L d⁻¹ para condição operacional da etapa VII e 7,7 L d⁻¹ para condição operacional da etapa VIII.

Vale ressaltar que para o cálculo do V_{TCH_4} na Equação 7, a concentração de DQO total utilizada foi de 3,4 g DQO L⁻¹ (V); 5,9 g DQO L⁻¹ (VI); 7,8 g DQO L⁻¹ (VII); 4,0 g DQO L⁻¹ (VIII), as quais correspondem as COV médias aplicadas.

Posteriormente, através da Equação 10 foram obtidos os rendimentos de metano (R_{CH_4}). Com base na estequiometria da Equação 13, calculou-se a taxa de produção de metano teórico (T_{TCH_4}), para a temperatura de 30 °C, cujo valor foi 0,394 L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem}.

Na Tabela 32 estão dispostas as produções de metano da seguinte forma: volume teórico de metano (V_{TCH_4}), volume de metano medido (V_{CH_4}), rendimento de metano em relação ao metano teórico (R_{CH_4}), taxa de produção de metano teórica (T_{TCH_4}) e taxa de produção de metano (T_{CH_4}) e, o rendimento da taxa de produção de metano (R_{CH_4}).

Verifica-se que a condição operacional com COV de 10,7 g L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 8h (etapa V), apresentou o maior rendimento de volume de metano em relação ao metano teórico com valor de 86%. As demais condições apresentaram rendimentos semelhantes, da ordem de 76%.

Etapas (d)					
I (0 – 5)	II (6 – 10)	III (11 – 17)	IV (18 – 28)	R1: V (29 – 39)	R1: VIII (40 – 61)
				R2: VI (29 – 39)	
				R3: VII (29 – 39)	
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)					
1,5	1,5	3,0	6,0	R1: 10,7	
				R2: 12,0	12
				R3: 15,5	
TDH (h)					
24	24	24	18,5	R1: 8	
				R2: 12	8
				R3: 12	

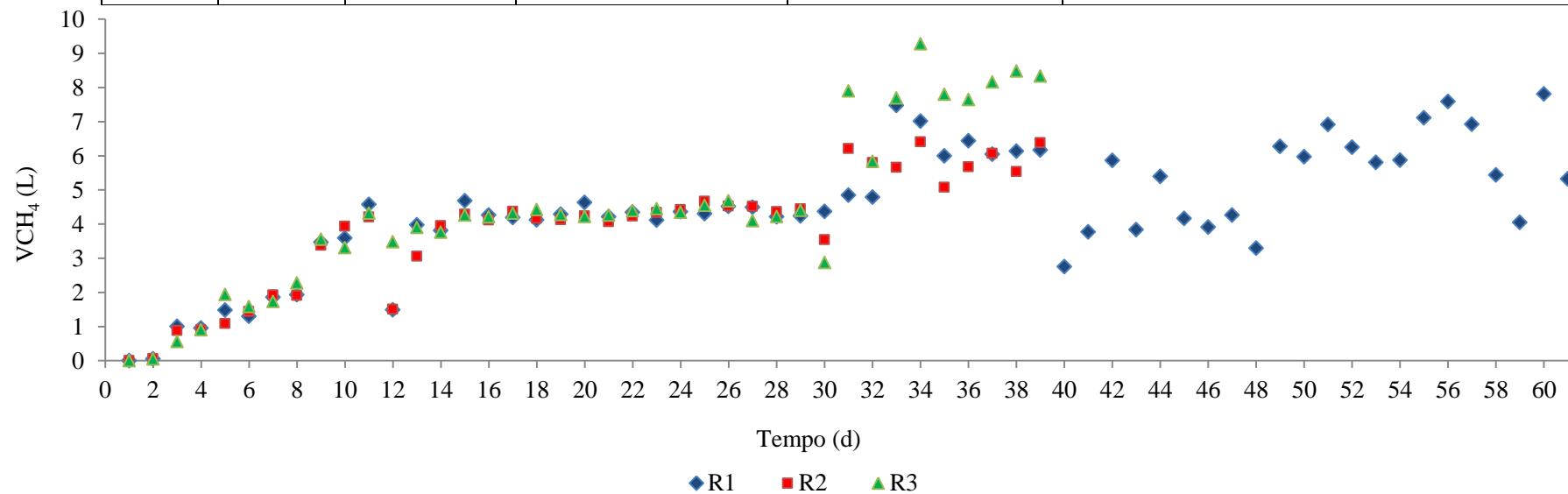


Figura 23 – Volume de metano ao longo da partida e operação dos reatores R1, R2 e R3 (etapas I a VIII).

Tabela 32 – Produções de metano durante a operação dos reatores.

	V_{TCH_4} (L d ⁻¹)	V_{CH_4} (L d ⁻¹)	R_{CH_4} (%)	T_{TCH_4} (L CH ₄ g ⁻¹ DQO _{rem})	T_{CH_4} (L CH ₄ g ⁻¹ DQO _{rem})	$R^*_{CH_4}$ (%)
V	6,5	5,6	86	0,394	0,233	60
VI	8,0	6,2	75	0,394	0,214	54
VII	10,6	8,0	75	0,394	0,211	54
VIII	7,7	6,0	77	0,394	0,260	66

Segundo van Haandel e Lettinga (1994), a produção medida de metano é bem menor que a produção teórica prevista com base em considerações estequiométricas, atingindo na prática valores de 20 a 50% da produção teórica de metano. Os autores atribuem isto a fatores como perdas de metano no efluente e para a atmosfera. De fato foi possível em alguns momentos, perceber que ocorreram perdas de gás no separador trifásico, bem como perdas de metano dissolvido no efluente. Assim, os resultados obtidos são considerados satisfatórios frente a observação dos autores.

A taxa de produção de CH₄ apresentou valor de 0,214 L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem} e de 0,211 L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem} para as COV de 12 e 15,5 g L⁻¹d⁻¹ e TDH de 12h. Os reatores com COV de 10,7 g L⁻¹d⁻¹ e 12 g L⁻¹d⁻¹, ambos com TDH de 8h apresentaram taxas de produção de metano de 0,233 e 0,260 L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem} respectivamente, evidenciando que o aumento de COV e manutenção de TDH, não influenciou na relação, no entanto as remoções de DQO foram estatisticamente diferentes, o mesmo não ocorrendo com a glicose.

Consequentemente, os melhores rendimentos da taxa de produção de metano (R_{CH_4}) foram para os reatores com COV de 10,7 g L⁻¹d⁻¹ e 12 g L⁻¹d⁻¹, com TDH de 8h.

Paixão *et al.* (2000) e Barana (2000) ambos tratando manipueira em duas fases obtiveram rendimentos de metano de 0,224 L CH₄.g⁻¹ DQO_{rem} e 0,27 L CH₄.g⁻¹ DQO_{rem}, respectivamente. A maior diferença entre os trabalhos citados foram as cargas aplicadas e a metodologia de medição do biogás.

Paixão *et al.* (2000) utilizaram o método da medição por deslocamento de líquido em gasômetro confeccionado com um erlenmeyer de vidro, com volume de 4 litros, preenchido com solução salina acidulada (25% de NaCl e 3% de H₂SO₄). Barana (2000) utilizou um gasômetro do tipo cúpula flutuante, feito com tubos de PVC, que conforme o biogás era produzido, o tubo mais estreito do gasômetro enchia-se de gás e subia. Medindo-se o volume de tubo deslocado, e fazendo-se as correções com relação a umidade e temperatura, era obtido o volume de biogás produzido nas CNTP. A carga orgânica utilizada por Barana (2000) foi,

no mínimo, 4 vezes maior que a empregada Paixão *et al.* (2000), contribuindo assim, para o aumento do volume de biogás gerado.

Os rendimentos de metano aqui obtidos foram semelhantes aos resultados de Paixão *et al.* (2000) e de Boonapatcharoen *et al.* (2007) estes, obtiveram valores de 0,24 L CH₄.g⁻¹ DQO_{rem} e 0,22 L CH₄.g⁻¹ DQO_{rem}, porém a carga orgânica aplicada foi de 5 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e 6 g DQO L⁻¹ d⁻¹ com TDH de 4 dias.

Os resultados deste trabalho parecem ser mais promissores visto que o reator de Paixão *et al.* (2000) foi de duas fases e o reator de Boonapatcharoen *et al.* (2007), embora de uma fase operou com TDH de 4 dias.

Banu *et al.* (2006) utilizaram um reator UASB fase única, híbrido com leito fixo, volume 5,9 L com cargas orgânicas variando entre 10,4 - 24,6 g DQO L⁻¹ d⁻¹, de manipueira oriunda de fábrica de sagu. Obtiveram produção de metano na faixa de 0,11 - 0,14 L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem}, até a COV de 16 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Para as COV acima de 16, o rendimento de metano diminui gradativamente de 0,14 para 0,06 L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem}. Com COV de 23,4 a 24,6 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A remoção de DQO foi de 91% com COV de 10,4 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e 83% com COV de 23,4 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

Já Colin *et al.* (2007) tratando manipueira em reator anaeróbio horizontal com meio suporte de bambu, TDH de médio de 9,5 durante todo o experimento obtiveram como melhor resultado, taxa de produção de metano média de 0,27 L CH₄ g⁻¹ DQO_{rem} ao avaliarem um filtro de fluxo horizontal com meio suporte de bambu na fermentação de manipueira proveniente de indústria de polvilho azedo, com uma COV de 11,8 g DQO L⁻¹d⁻¹. Valor bastante semelhante aos deste estudo para condições também semelhantes com COV de 10,7 g L⁻¹d⁻¹ e 12 g L⁻¹d⁻¹, com TDH de 8h e 12 h respectivamente.

Kuczman *et al.* (2011) também estudou o tratamento de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase, porém em reator tubular horizontal. A maior produção média de biogás foi de 0,817 L g⁻¹ de DQO consumida, para o TDH de 8,27 d e carga orgânica aplicada de 1,57 g DQO L⁻¹ d⁻¹, concluindo que a diminuição do TDH proporcionou maior produção de biogás por volume de reator.

Kuczman *et al.* (2014) para as cargas orgânicas em termos de DQO de 0,556; 0,670; 0,678 e 0,770 g L⁻¹d⁻¹ e TDH de 13,0; 11,5; 10,0 e 7,0 dias obtiveram taxas de produções de biogás por DQO consumida de 0,368; 0,795; 0,891 e 0,907 L g⁻¹. No entanto, os três últimos autores acima citados não avaliaram a produção de metano, nem sua composição.

No entanto, é importante salientar que, faz-se necessário o conhecimento da percentagem de metano, pois, Barana e Cereda (2000), apesar de terem obtido maiores valores de produção de biogás, estes apresentavam as menores concentrações de metano. Estudos de Shanmugam e Akunna (2008) evidenciaram que as maiores cargas aplicadas de fato geraram maiores valores de biogás, porém com menores teores de metano.

Dessa forma, as pesquisas confirmam a tendência de aumento na produção de biogás com a diminuição do TDH, que pode ser explicado pelo aumento no metabolismo dos micro-organismos promotores da digestão anaeróbia diante da maior oferta de substrato. Os resultados obtidos aqui corroboram com a afirmação de Shanmugam e Akunna (2008), e estudos de Barana e Cereda (2000), visto que a condição da etapa V (COV 10,7 g L⁻¹ d⁻¹ TDH 8h) juntamente com a condição da etapa VIII (COV de 12 g L⁻¹ d⁻¹, TDH 8 h) apresentaram os maiores volumes de metano assim como, maiores rendimentos na conversão da matéria orgânica em metano, conforme Tabela 32.

Na Tabela 33 estão apresentados, para as quatro condições operacionais etapas V, VI, VII e VIII, os resultados dos valores médios de carga de DQO_F afluente, efluente e removida, a produção diária de metano e os valores calculados das porcentagens de DQO_F afluente e removida que foram convertidas a metano.

A distribuição dos dados de massa removida e percentual de DQO removida convertida a metano apresentaram distribuição normal pelo teste de Kolmogorov-Smirnov (p-valor > 0,05) e Shapiro-Wilker (p-valor 0,76268), conforme APÊNDICES AO e AP respectivamente.

Tabela 33 – Valor médio e desvio padrão de carga de DQO_F afluente, efluente e removida, produção diária de CH₄ e percentuais de conversão de CH₄ em relação a DQO afluente e removida.

	DQO _F			Produção diária de metano (g DQO CH ₄ d ⁻¹)	%DQO CH ₄	
	Afluente (g d ⁻¹)	Efluente (g d ⁻¹)	Removida (g d ⁻¹)		DQO _F afluente convertida em CH ₄ (%)	DQO _F removida convertida em CH ₄ (%)
V	30 ± 1,5	6 ± 2,0	24 ± 1,2	16 ± 1,5	53 ± 4,6	67 ± 6,5 a
VI	35 ± 2,4	6 ± 1,3	29 ± 2,5	15 ± 1,5	43 ± 5,7	52 ± 7,9 b
VII	48 ± 1,4	10 ± 2,4	38 ± 2,1	21 ± 2,1	44 ± 4,6	55 ± 5,9 b
VIII	33 ± 3,3	9 ± 1,7	23 ± 2,9	15 ± 2,7	45 ± 2,7	65 ± 10,3 a

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Duncan.

Assim como para a eficiência de remoção de DQO, a ANOVA dos resultados de massa de DQO removida e do percentual de DQO removida convertida a metano permitiu observar diferenças significativas entre as quatro condições operacionais ao nível de 1% de probabilidade (APÊNDICES AP e AQ respectivamente).

No entanto, diferentemente da remoção de DQO, pelo teste de Duncan as médias dos valores da massa de DQO removida diferiram estatisticamente entre si com nível de significância de 1% ($p\text{-valor} < 0,01$ F 107,78,04) e coeficiente de variação de 8,29% (APÊNDICE AP). Já quanto ao percentual de DQO removido convertido a metano não houve diferença entre V e VIII, nem entre VI e VII, com V e VI diferindo de VII e VIII (F17,0877) e CV de 11,41% (APÊNDICE AQ).

Considerando o balanço de massa da Tabela 33, pode-se observar que, a maior parte da DQO removida nas condições das etapas V e VIII foi destinada à produção de metano, com percentuais de 67 e 65% da DQO_F removida. Para as condições das etapas VI e VII, maiores COV e TDH, as conversões da DQO a metano foram mais baixas, com valores de 52 e 55% respectivamente.

4.3.2.3 Variações do pH

Etapas I a IV

O comportamento dos valores de pH durante a partida e operação dos reatores estão dispostos no gráfico da Figura 24. Constatata-se que o pH do afluente embora tenha sido baixo (4,48) o pH dos efluentes foram mais elevados. Observa-se um declínio dos valores de pH do efluente nos três reatores durante toda a etapa I e II (10 dias) e até o quinto dia da etapa III, ou 14º dia da partida quando sofre elevação mantendo-se então constante até o fim do 27º dia. Evidencia-se a capacidade da biomassa em alterar o pH original do efluente alimentado ao reator, conforme observado por Speece (2008).

Os valores de pH do efluente permaneceram próximos a 6,5 para os três reatores nas etapas I e II, reduzindo para 5,67 no R1, 5,8 no R2 e 5,95 no R3 durante a etapa III, permanecendo próximos a 7,0 durante todo o período da etapa IV.

O valor mínimo observado para o pH, de 4,22, ocorreu no efluente do R1, durante a etapa III ($\text{COV } 3 \text{ g DQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $\text{TDH } 8\text{h}$) quando restabeleceu-se ainda na mesma etapa chegando a valor próximo de 6,5, e permanecendo assim por toda a etapa seguinte ou IV

Etapas (d)							
I (0 – 5)	II (6 – 10)	III (11 – 17)	IV (18 – 28)	R1: V (29 – 38)	R2: VI (29 – 38)	R3: VII (29 – 38)	R1: VIII (40 – 60)
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)							
1,5	1,5	3,0	6,0	R1: 10,7	R2: 12,0	R3: 15,5	12
TDH (h)							
24	24	24	18,5	R1: 8	R2: 12	R3: 12	8

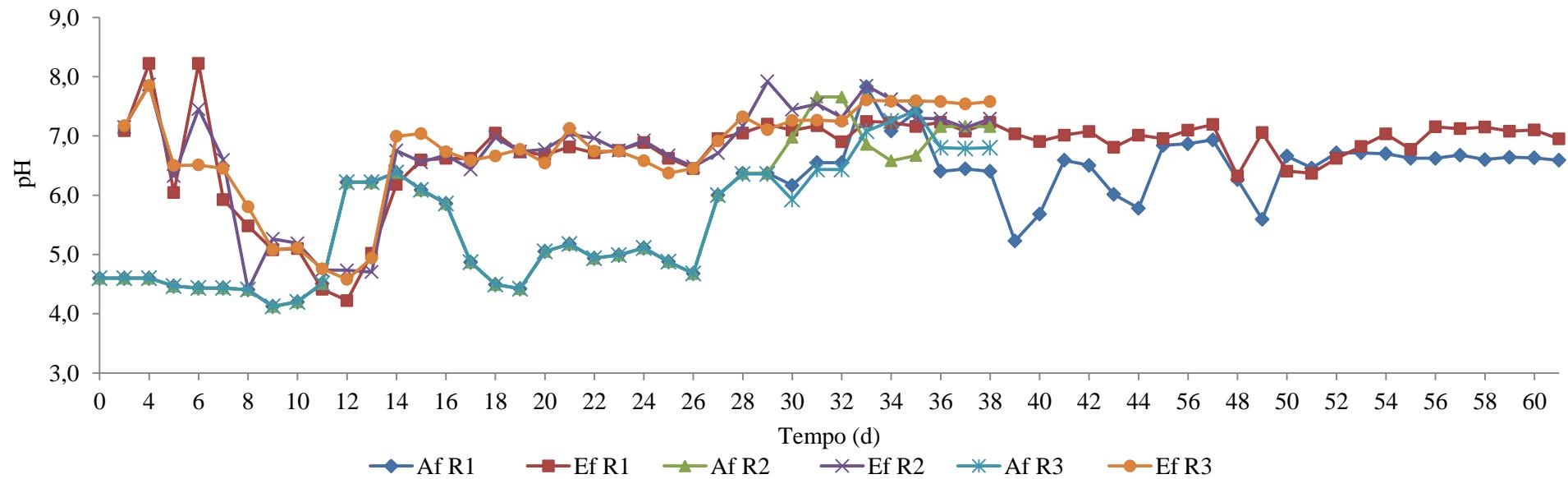


Figura 24 – pH na manipueira afluente (Af) e efluente (Ef) dos reatores ao longo da partida e operação dos reatores R1, R2 e R3.

(COV 6 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH 8h). Assim, o R1 permaneceu estável quanto ao pH do efluente, assim como os reatores 2 e 3, mesmo com menor TDH, verificando-se que o sistema apresentou um bom tamponamento, conferindo estabilidade para a adaptação da biomassa e justificando os bons resultados de remoção de DQO.

O pH da etapa de adaptação e partida dos reatores se manteve na faixa em que os micro-organismos produtores de metano possuem crescimento ótimo de 6,3 a 7,8 segundo Sant'Anna Jr. (2010) e até mesmo na faixa entre 6,5 e 8,2, definida por Speece (2008) como a faixa preferida pelos micro-organismos metanogênicos. Assim, o pH e a estabilidade da temperatura foram propícias a microbiota dos reatores.

Etapas V a VIII

O teste de normalidade indicou a distribuição dos dados de pH no efluente dos reatores como paramétricos. A ANOVA dos resultados mostrou que os dados diferiram estatisticamente ao nível de 1% de significância ($p < 0,01$). No teste de Duncan, os valores da média do pH nas condições operacionais VI e VII não diferiram estatisticamente entre si ao nível de 1% de probabilidade (p-valor 0,05562) e CV de 2,82%. Porém V e VIII foram estaticamente diferentes (APÊNDICE AR).

Em todas as condições o pH efluente sofreu elevação, porém sem mudanças bruscas, apresentando valor mínimo de 6,96 (etapa VIII) e máximo de 7,83 (etapa V). Assim, semelhante ao período de adaptação, o pH esteve dentro da faixa em que as bactérias metanogênicas têm um bom desempenho (6,3 a 7,8 segundo Sant'Anna Jr., 2010).

4.3.2.4 Variações da alcalinidade total e alcalinidade a bicarbonato

As variações de alcalinidade total (AT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) durante todo o período de partida e operação dos reatores estão apresentadas na Figura 25 para o reator 1, Figura 26 para o R2 e Figura 27 para o R3.

Etapas I a IV

Em relação à AT, sob as condições fornecidas para a partida dos reatores, os valores obtidos no afluente em cada etapa variaram de 0,0 a 0,12 g CaCO₃ L⁻¹ (I e II), 0,15 a 1,08 g CaCO₃ L⁻¹ (III) e de 0,28 a 1,88 g CaCO₃ L⁻¹ (IV). Segundo Speece (2008) a alcalinidade a

Etapas (d)						
I (0 - 5)	II (6-10)	III (11 – 17)	IV (18 – 28)	V (29 – 38)	VIII (40-60)	
COV (g DQO L⁻¹d⁻¹)						
1,5	1,5	3,0	6,0	10,7		12
TDH (h)						
24	24	24	18,5	8		8

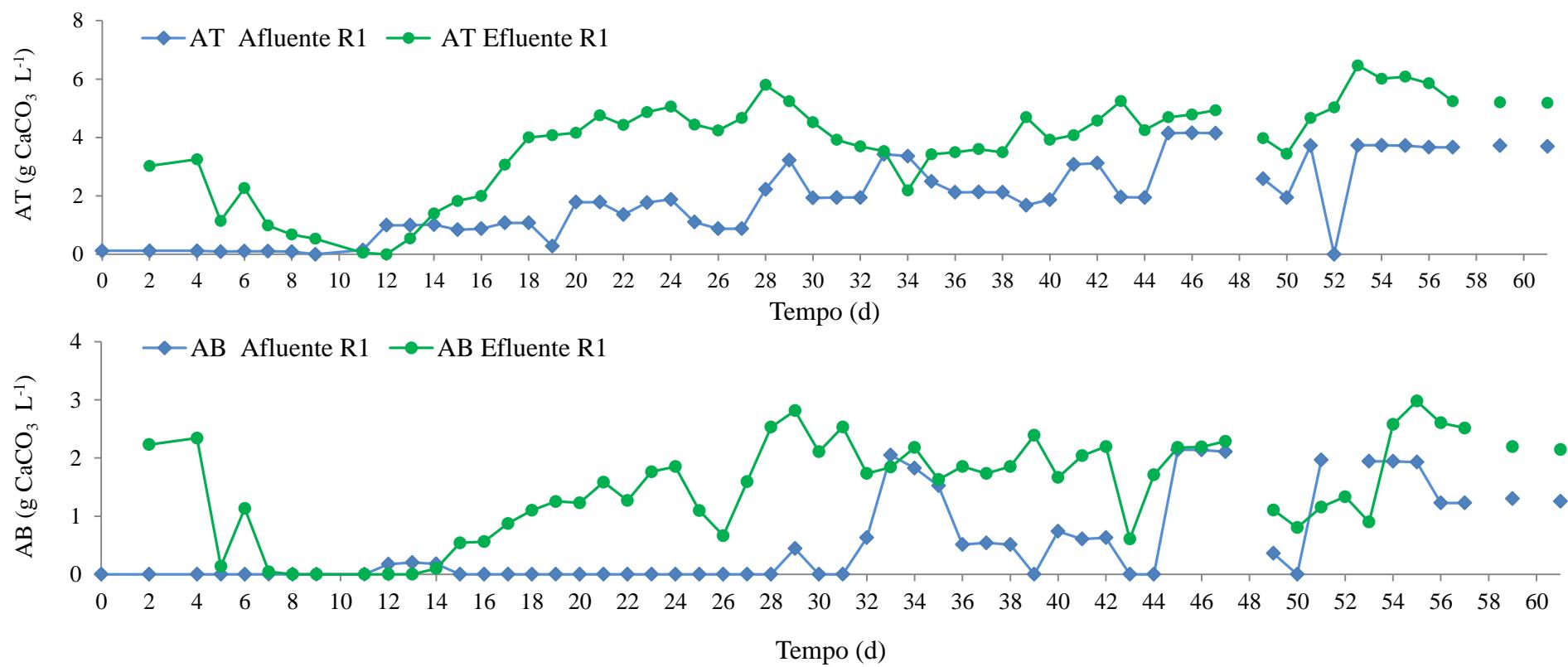


Figura 25 – (a) Alcalinidade total (AT) e (b) alcalinidade bicarbonato (AB) da maniqueira afluente e dos efluentes ao longo da partida e operação do R1.

Etapas (d)				
I (0 - 5)	II (6-10)	III (11 -17)	IV (18 – 28)	VI (29 – 38)
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)				
1,5	1,5	3,0	6,0	12
TDH (h)				
24	24	24	18,5	12

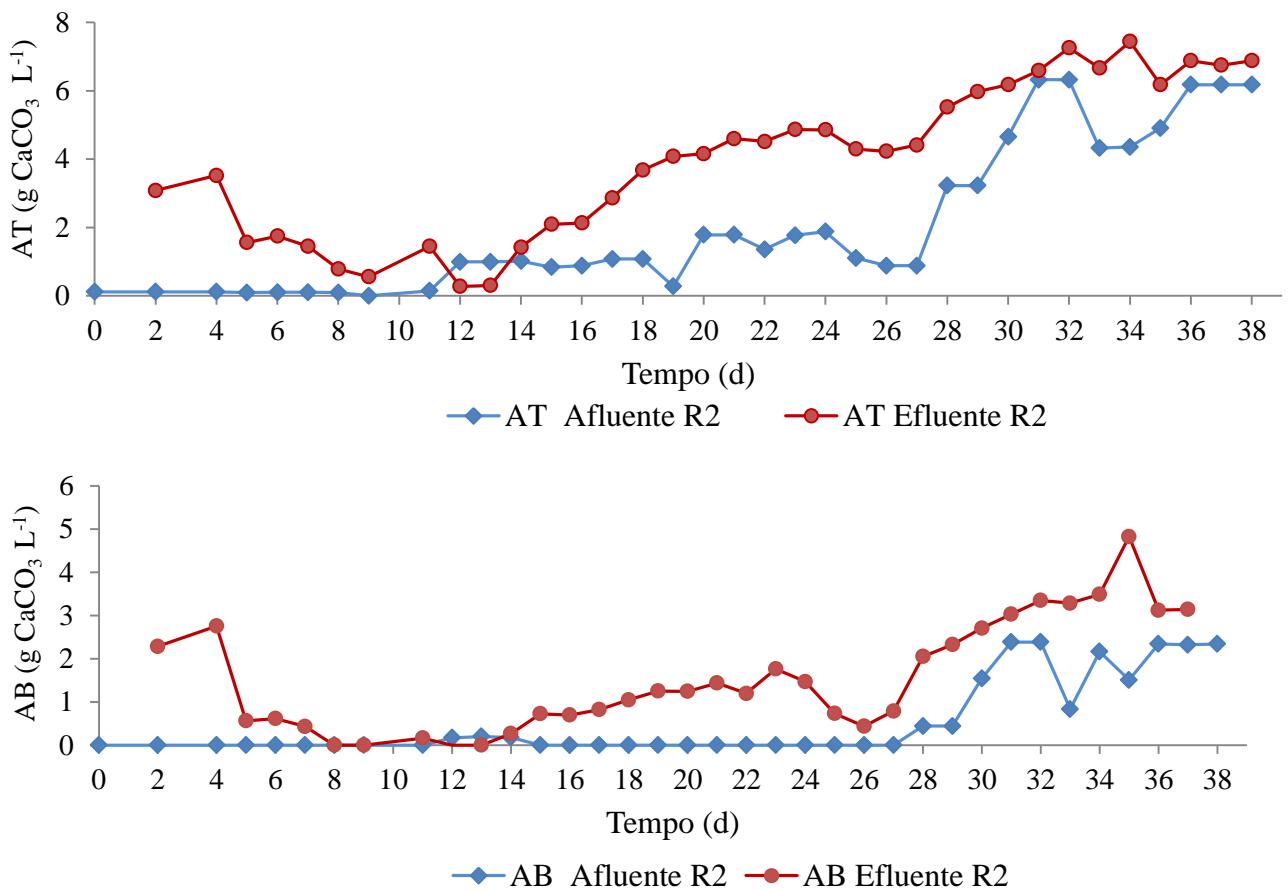


Figura 26 – (a) Alcalinidade total (AT) e (b) alcalinidade bicarbonato (AB) da manipueira afluente e dos efluentes ao longo da partida e operação do R2.

ser fornecida ao sistema é de 2,0 - 4,0 g CaCO₃ L⁻¹ para assegurar a neutralidade do pH na presença de ácido carbônico e ácidos voláteis em sistemas anaeróbios.

Durante todo o período de adaptação (26 dias) dos reatores o valor da AT média no afluente foi 0,7 g CaCO₃ L⁻¹, estando abaixo da faixa recomendada por Speece (2008), mas com valor próximo ao valor mínimo recomendado por METCALF; EDDY de 1 g CaCO₃ L⁻¹. Vale salientar que os menores valores ocorreram na etapa I e II, e que o sistema foi capaz de reagir, provavelmente em função da alcalinidade fornecida através da adição dos nutrientes, na fase de inoculação dos reatores e pela própria capacidade da biomassa, havendo equilíbrio entre dióxido de carbono e íons bicarbonato.

Observa-se que nas etapas III e IV o valor de AT esteve bem próximo ao valor mínimo de $1 \text{ g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ principalmente na etapa IV, quando o valor de $1,21 \text{ g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ foi obtido. Os valores foram de fato baixos visto que a AT da manipueira bruta foi $1,6 \text{ g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e não foi adicionado alcalinidade além da fornecida através da adição dos nutrientes, na intenção de avaliar a capacidade da biomassa quando submetida a condição desfavoráveis.

No efluente dos reatores as variações nos valores de AT durante o período de adaptação (27 dias) foram de 0,0 a $5,05 \text{ g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ com média de $2,5 \text{ g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

Etapas (d)				
I (0 - 5)	II (6-10)	III (11 – 17)	IV (18 – 28)	VII (29 – 38)
COV (g DQO L⁻¹d⁻¹)				
1,5	1,5	3,0	6,0	15,5
TDH (h)				
24	24	24	18,5	12

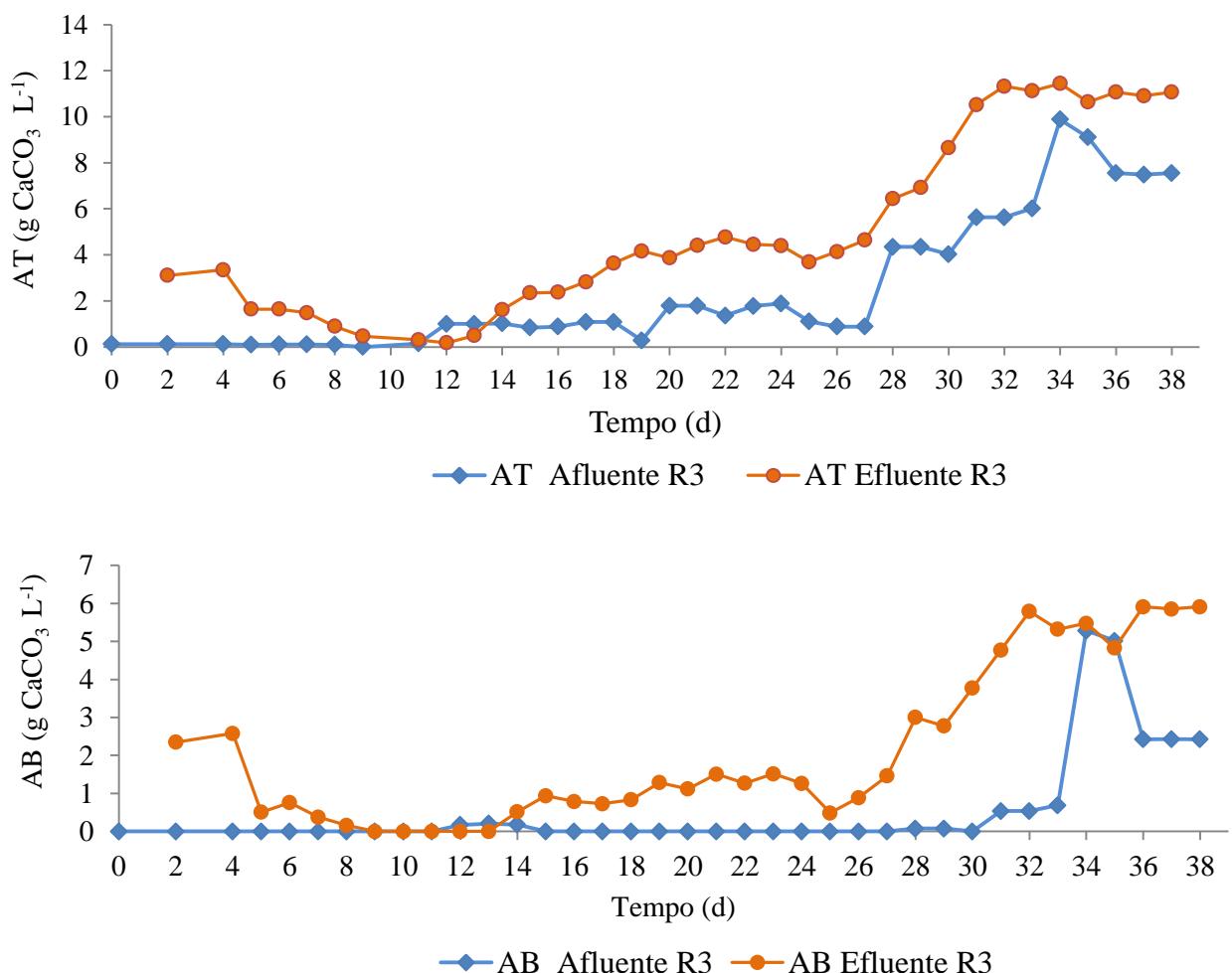


Figura 27 – (a) Alcalinidade total (AT) e (b) alcalinidade bicarbonato (AB) da manipueira afluente e dos efluentes ao longo da partida e operação do R3.

Avaliando as variações dos valores de AT no efluente, por reator, nos 27 dias, foram de 0,00 a 4 g CaCO₃ L⁻¹ (R1), de 0,28 a 4,85 g CaCO₃ L⁻¹ (R3) e de 0,0 a 4,45 g CaCO₃ L⁻¹ (R3). O valor médio foi de 2,5 CaCO₃ L⁻¹ (R1), 2,6 g CaCO₃ L⁻¹ (R3) e 2,2 g CaCO₃ L⁻¹ (R3). Observa-se que a ausência de alcalinidade ocorreu na etapa III (COV 3 g DQO L⁻¹ d⁻¹) e para os reatores R1 e R2, quando submetidos ao fluxo contínuo. O que, embora tenha sido aplicada a mesma COV, pode ter causado a sobrecarga do sistema, visto que o mesmo encontrava-se em batelada a cinco dias, com a biomassa já adaptada às condições de iniciais e conforme resultados anteriores de DQO, já bastante reduzida.

Segundo Metcalf; Eddy (2003), quando o processo de digestão está ocorrendo de forma satisfatória, a alcalinidade terá valores entre 1,0 e 5,0 g L⁻¹. Observa-se neste estudo que os valores para a AT foram conflitantes com o que afirmam Metcalf; Eddy (2003). No entanto os baixos valores de alcalinidade não se refletiram como distúrbio nos reatores anaeróbios, visto a remoção de matéria orgânica obtida.

Observa-se ainda que de acordo com Van Haandel e Letinga (1994), outros cátions além do bicarbonato, como íons de nitrogênio amoniacal provenientes da degradação das proteínas, aumentam o pH no efluente, conferindo capacidade de tamponamento do sistema. Nos sistemas em que não há como produto final um cátion, não haverá também produção de alcalinidade e segundo Chernicharo (2007), isso ocorre na degradação de carboidratos.

No caso dos reatores nas etapas I, II e III, a depressão da alcalinidade evidenciada nos doze primeiros dias da partida dos reatores, pode ter ocorrido em função do bicarbonato de amônia possivelmente presente ter sido usado como fonte de nitrogênio para a síntese biológica.

Nota-se que o tamponamento nos três reatores ocorreu de forma semelhante, e que as curvas de AT acompanharam as curvas de AB. Evidencia-se que, a partir do décimo segundo dia inicia-se um aumento progressivo da AT e da AB, de forma que a alcalinidade gerada a partir de então foi suficiente para manter em níveis seguros a alcalinidade do meio (alcalinidade afluente mais alcalinidade gerada), que segundo Van Haandel e Lettinga (1994) é a questão mais importante em relação ao valor e a estabilidade do pH.

Examinando ainda as Figuras 25 a 27 percebe-se que ao fim do vigésimo quarto dia na etapa IV (COV 6 g DQO L⁻¹ d⁻¹), há uma queda nos valores de AT e AB, sendo mais acentuada em AB, mas que logo em seguida o sistema se recupera.

Etapas V a VIII

O teste de normalidade indicou a distribuição dos dados de AT e AB como não paramétricos para todas as condições testadas. Aplicando-se o teste de Kruskal-Wallis (indicado para dados não paramétrico) para os dados de AT (APÊNDICE AS) e AB (APÊNDICE AT), com nível de significância de 5%, foram observados dois grupo de condições estatisticamente iguais: V com VIII e VI com VII.

Observa-se nos gráficos das Figuras 25, 26 e 27 que os valores de AT e AB, também sofreram elevação no efluente nas etapas V a VIII, com os maiores valores afluentes correspondendo as maiores COV aplicadas, tanto para os afluentes como para os efluentes.

As condições V, VII e VIII apresentaram em alguns momentos ausência de AB. O comportamento dos valores de pH e da alcalinidade no efluente dos reatores demonstra que os sistemas proporcionaram um tamponamento adequado para a degradação dos substratos, provavelmente em função da adição do NaHCO_3 adicionado ao afluente. Para sistemas anaeróbios com pH entre 6,0 e 7,5, a capacidade de tamponamento é quase que completamente dependente dos bicarbonatos, os quais em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico (proveniente do dióxido de carbono), tendem a regular a concentração do íon hidrogênio.

4.3.2.5 Variação de ácidos graxos voláteis e AGV/AT

Os valores de AGV da maniqueira afluente e efluente ao longo da partida e operação dos reatores estão dispostos na Figura 28 (R1), Figura 29 (R2) e Figura 30 (R3).

Etapas I a IV

Aumento progressivo das concentrações de AGV a partir da etapa III é verificado. As concentrações vão de 1,52 g HAc.L⁻¹ (etapa I) a 7,15 g HAc.L⁻¹ (etapa IV), o que deve ter sido provavelmente causado pela sobrecarga orgânica ao longo da operação de partida e ainda porque a maniqueira afluente já apresenta elevadas concentrações de AGV. As curvas

Etapas (d)						
I (0 - 5)	II (6-10)	III (11 - 17)	IV (18 - 28)	V (29 - 38)	VIII (40-60)	
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)						
1,5	1,5	3,0	6,0	10,7		12
TDH (h)						
24	24	24	18,5	8		8

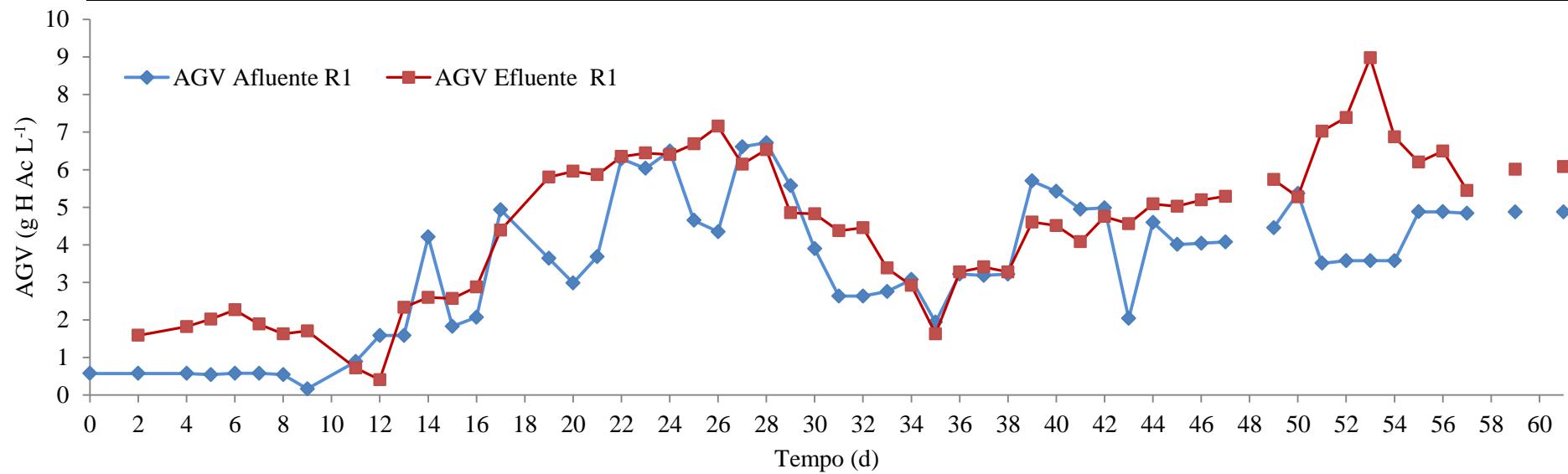


Figura 28 – Variação do AGV da manipueira afluente e do efluente ao longo da partida e operação do R1.

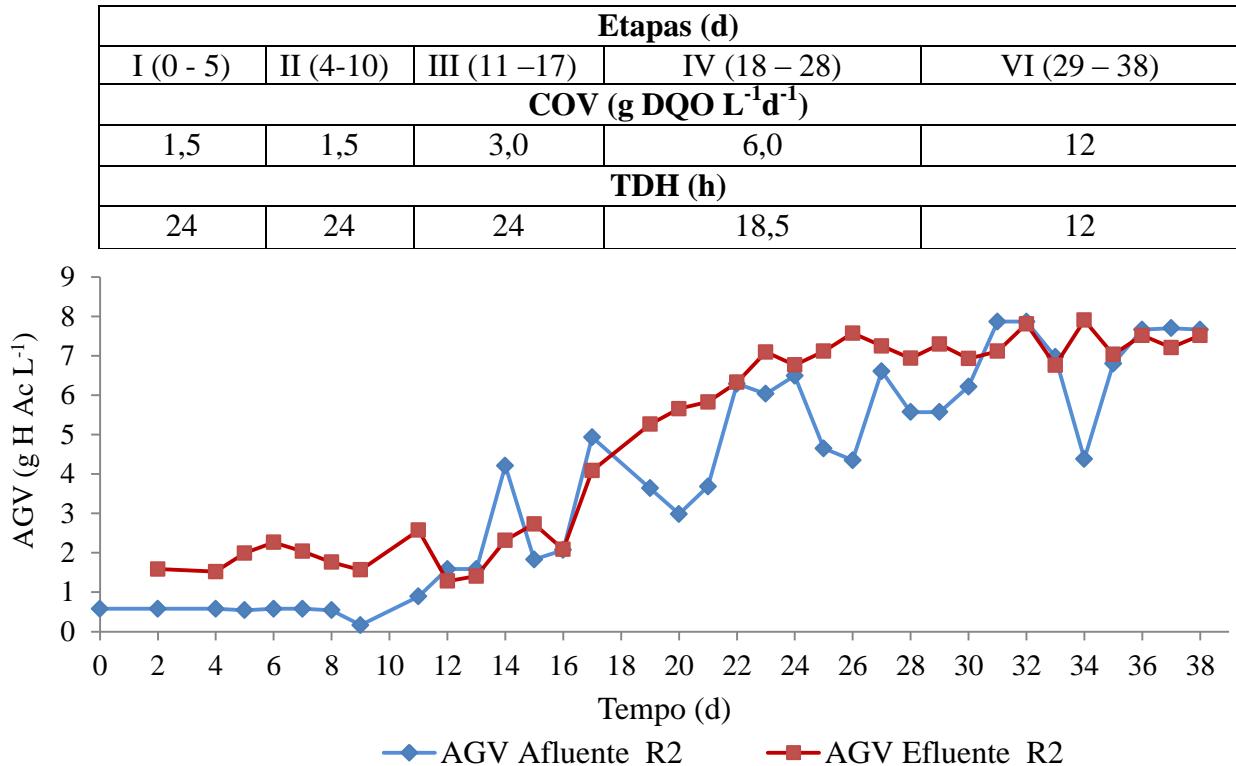


Figura 29 – Variação do AGV da manipueira afluente e do efluente ao longo da partida e operação do R2.

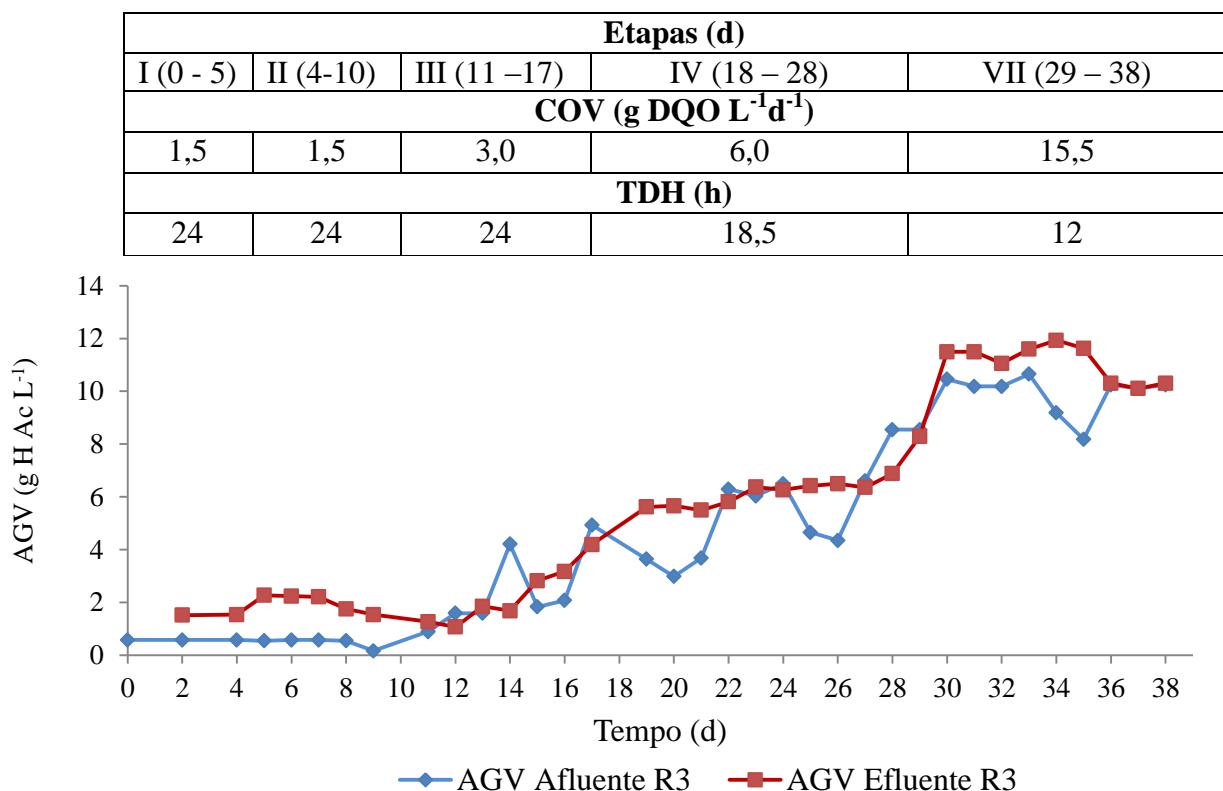


Figura 30 – Variação do AGV da manipueira afluente e do efluente ao longo da partida e operação do R3.

das concentrações de AGV no afluente acompanharam as curvas das concentrações de AGV no efluente dos reatores.

Nas etapas I e II constata-se que, especificamente na fase de batelada (5 dias) e no período de operação em fluxo contínuo com COV de 3 g DQO L⁻¹ d⁻¹ (do 5º ao 9º dia), que as concentrações de AGV permaneceram estáveis nos três reatores, assim como a eficiência de remoção de DQO.

Na etapa III (COV de 3 g DQO L⁻¹ d⁻¹), percebe-se que, entre o 9º e o 14º dia, houve uma forte instabilidade ocorrida nos três reatores, porém com maior intensidade no reator 1.

A instabilidade também pode ser percebida avaliando-se o gráfico da Figura 31 que retrata o comportamento dos valores de AGV/AT para os reatores 1, 2 e 3. No reator 1, enquanto o valor de AGV sofre redução a relação AGV/AT sofre um grande acréscimo e atinge o valor de 13,5 no 11º dia, comportamento repetido pelo reator 3 que tem sua relação AGV/AT também acrescida porém em menor proporção (6,5). Já o reator 2 comporta-se no sentido inverso dos reatores 1 e 3, quando tem seu valor de AGV acrescido e a relação AGV/AT diminuída.

No 12º dia os valores de AGV continuam decrescendo nos reatores 1 e 3 e também no reator 2. Porém agora, o valor da relação AGV/AT no reator 1 cai de 13,5 para zero, e nos reatores 2 e 3 sobem de 1,8 (11º dia) para 4,6 (12º dia) e de 4,1 (11º dia) para 6,1 (12º dia) respectivamente. A partir do 12º dia o valor da relação AGV/AT diminui a valores de 1,9 no R1, 1,6 no R2 e 1,4 no R3 até o 14º dia, quando então diminuem um pouco mais, chegando a valores de 1,2 no R1, 1,2 no R2 e 1,3 no R3, quando então permanecem constante mesmo após o aumento de carga na fase IV quando a COV foi aumentada de 3 para 6 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

Vale salientar que os reatores apresentaram distúrbios em apenas um período da fase III, recuperando-se ainda nesta mesma fase e permanecendo estável por toda a fase seguinte IV mesmo com aumento de COV.

Observa-se que a relação AGV/AT apresenta comportamento crescente, neste mesmo período, com valores variando de 0,5 a 1,8 (R1), 0,4 a 1,3 (R2) e 0,5 a 1,4 (R3).

Embora alguns valores da relação AGV/AT tenha se situado acima do valor considerado ideal para o processo de tratamento anaeróbio, a instabilidade no reator só foi afetada quando esta relação atingiu de fato valores elevados como 13 e 6,1. Percebe-se

Etapas (Dias)					
I (0 – 5)	II (6 – 10)	III (11 – 17)	IV (18 – 28)	R1: V (29 – 38)	R1: VIII (40 – 60)
				R2: VI (29 – 38)	
				R3: VII (29 – 38)	
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)					
1,5	1,5	3,0	6,0	R1: 10,7	
				R2: 12	12
				R3: 15,5	
TDH (h)					
24	24	24	18,5	R1: 8	
				R2: 12	8
				R3: 12	

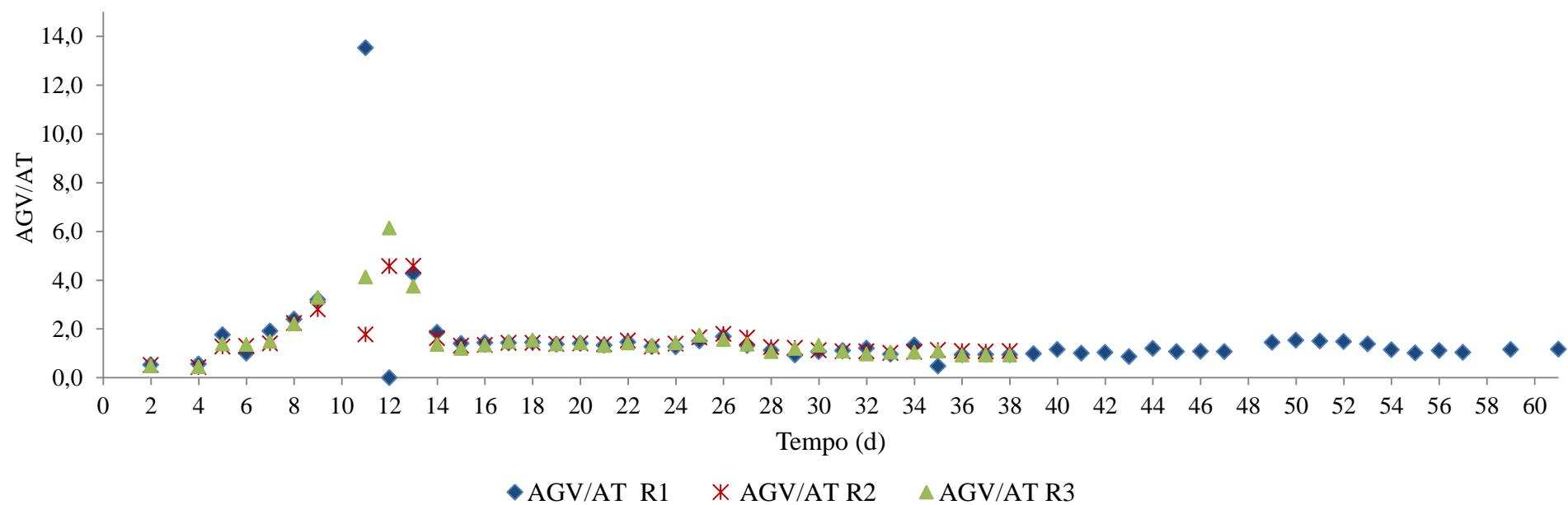


Figura 31 – Relação AGV/AT nos efluentes dos reatores durante a partida e operação dos reatores R1, R2 e R3.

que a eficiência de remoção neste período também sofreu instabilidades com redução de valores, mas que também logo se recuperou, como reflexo do restabelecimento da estabilidade do reator. Este fato também pode ser corroborado pela análise do comportamento da produção de metano ao longo da adaptação e partida dos reatores, conforme gráfico da Figura 29.

O potencial de acúmulo de AGV no sistema é limitado pela concentração dos poluentes no efluente e sua facilidade de degradação. Os ácidos graxos voláteis são tóxicos aos micro-organismos metanogênicos apenas em sua forma não ionizada. Em valores de pH ideais para digestão anaeróbia, conforme já citados, os ácidos orgânicos estão em sua maioria ionizados (não tóxica). Quando há uma diminuição do pH, os AGV apresentam-se menos dissociados. Portanto os AGV são tóxicos e afetam a metanogênese somente em sua forma não ionizada e tal situação só ocorre quando o pH for inferior a 6,0, ocasionando assim inibição das metanogênicas.

Considerando então que o pH nos três reatores, durante toda a partida permanece na faixa ideal, evidencia-se que os AGV, embora com valores elevados, principalmente na etapa IV, e correspondente a maior COV aplicada, apresentavam-se em sua maior parte ionizados, e consequentemente, não tóxicos aos micro-organismos metanogênicos.

Apesar do acúmulo de AGV, o pH conseguiu se manter em torno do neutro nos quatro reatores, indicando que os reatores foram capazes de tamponar o pH.

Embora alguns autores recomendem que a AGV/AT esteja entre 0,06 e 0,2, Sant'Anna Jr (2010) relata que face ao caráter global dessas grandezas e à complexidade da matriz aquosa, típica de efluentes, alguns autores questionam a validade dessa relação como parâmetro de controle de operacional do processo, a exemplo de Foresti (1994).

De fato, observa-se nesta pesquisa, que o valor da relação AGV/AT esteve em média 8 vezes mais elevado do que o recomendado pela literatura, sem que ocorresse colapso nem distúrbios nos reatores, sendo mantida uma produção média de metano de $3,5 \text{ L.d}^{-1}$ e remoção de DQO média de 70%.

A duração da partida de reatores anaeróbios de alta taxa depende de vários parâmetros biológicos, químicos e físicos. Segundo Haandel e Lettinga (1994), a partida pode ser considerada concluída, quando passam a ser constantes, principalmente: os valores das concentrações da matéria orgânica e dos sólidos no efluente; a concentração e atividade do

lodo anaeróbio e quando se estabelece o equilíbrio entre as fermentações ácidas e metanogênica no interior do reator.

Assim, ao término da etapa IV e constatando-se que as eficiências de remoção de matéria orgânica nos três reatores haviam se estabilizado decidiu-se dar continuidade a operação dos reatores.

Todavia observando-se que embora estáveis as remoções de DQO poderiam ser melhoradas e ainda que os valores de AGV no efluente eram elevados, avaliou-se então, o que ou quais fatores poderiam estar impedindo a conversão normal do AGV a metano e consequentemente melhores remoções de DQO.

Considerando então que o afluente já não fornecia alcalinidade necessária ao meio a partir da etapa IV com COV de 6 g DQO L⁻¹ d⁻¹, decidiu-se continuar a operação dos reatores, com suplementação de alcalinidade nas dosagens descritas na Tabela 14, dando continuidade ao aumento de cargas orgânicas aplicadas, iniciando-se assim as etapas V a VIII desta pesquisa.

Etapas V a VIII

Os dados de AGV apresentaram-se como paramétricos no teste de normalidade Shapiro-Wilker. A comparação das médias (teste de Duncan) dos valores de AGV no efluente mostrou diferenças estatísticas entre todas as condições, quando aplicado Duncan ao nível de 1% de probabilidade (p-valor 0,0685, F 52.2787) com CV de 18,47% (APÊNDICE AU).

Analisando-se as Figuras 28, 29 e 30 nota-se que os afluentes já apresentaram elevados valores de AGV, sendo tanto maior quanto maior a COV. O que é uma característica da manipueira por ser um efluente de rápida acidificação, em função de ser composta em sua maior parte de carboidratos, como amido, sacarose, maltose e lactose, que ao sofrerem hidrólise resultam em glicose, frutose e galactose. Esses produtos podem ser fermentados rapidamente, especialmente a glicose, uma vez que a via glicolítica é comum a praticamente todas as células e ainda porque os micro-organismos acidogênicos, responsáveis por essa rota, possuem taxa elevada de crescimento específico e são menos sensíveis às variações de pH (FORESTI *et al.*, 1999; CHERNICHARO, 2007).

Os valores das concentrações de AGV nos efluentes são semelhantes aos dos valores nos afluentes, havendo um acúmulo discreto, observado em todos os reatores da ordem de 10% para a etapa, 8% para as etapas V e VI, e 5% para a etapa VIII. Considerando que o

afluente já se encontra acidificado isso pode significar que a degradação de acetato pode ter acompanhado a produção de tal substrato, mas também que o acúmulo pode ter ocorrido pela ausência ou baixa densidade de arqueias acetoclásticas, uma vez que possuem menores taxas de crescimento em comparação com a taxa de crescimento de bactérias e este crescimento é favorecido a baixas concentrações de acetato.

No entanto, estas acetoclásticas que se desenvolvem apenas a baixas concentrações de acetato são as do gênero *Methanosaeta* e utilizam apenas o acetato como substrato para seu metabolismo energético, podendo estar ainda presente na comunidade microbiana da manta de lodo do reator as arqueias do gênero *Methanosarcina* as quais também utilizam o acetato além de H₂, CO₂, compostos metilados e íons formiato, e que são favorecidas por altas concentrações de acetato.

Vrieze *et al.* (2012) em revisão bibliográfica sobre a *Methanosarcina*, apresenta a tolerância a valores de AGV de 15 g L⁻¹ como uma de suas características, já para o gênero *Methanosaeta* este valor é de 3 g L⁻¹. No presente estudo os valores das concentrações de ácido acético estiveram entre 1,63 a 12 g L⁻¹, indicando que ambos os gêneros poderiam estar presente no consórcio microbiano dos reatores.

Mantendo-se o TDH e aumentando-se a COV, não foi observado diferença no percentual de acúmulo dos AGV, com a condição VI (8%), COV de 12 g L⁻¹ d⁻¹ e TDH 12h e a etapa VII, 15,5 g L⁻¹ d⁻¹ e TDH 12h, com o mesmo percentual (8%). Entre todas as condições o maior acúmulo foi observado para a etapa V de menor COV e menor TDH com 10,5% de aumento no efluente.

Considerando que altas cargas orgânicas e baixos TDH favorecem as bactérias acidogênicas produtoras de ácidos (GHOSH *et al.*, 1985), era de se esperar que para a mesma COV, a condição de menor TDH apresentasse maior acúmulo de AGV. Contudo, a condição VIII (12 g L⁻¹ d⁻¹) de menor TDH (8h) apresentou menor acúmulo (5%) que a condição VI (12 g L⁻¹ d⁻¹) de maior TDH (12h) com 8% de acúmulo. Tal comportamento pode ter ocorrido não pela maior carga aplicada, mas pelo aumento do TDH, inferindo maior tempo de permanência do efluente no reator, agravado pela característica de rápida acidificação da manipueira.

Comportamento oposto ao observado por Lew *et al.* (2004) e Leitão *et al.* (2005) observaram maiores concentrações de ácidos voláteis na operação de reatores UASB, associados a TDH reduzidos, assim como Nuchdang e Phalakornkule (2012), que notaram o aumento da concentração de AGV propiciado pela redução do TDH.

Já Puebla *et al.* (2014) ao estudarem o desempenho de um UASB alimentado com águas residuárias do café, obtiveram resultados indicando que o TDH não afetou a composição dos AGV no efluente. Albuquerque (2014) afirma que o aumento da concentração de substrato foi mais impactante sobre o acúmulo de AGV em relação à redução do TDH.

No entanto, em termos de valores de concnetações de AGV, o comportamento observado aqui neste trabalho, foi o mesmo que os dos autores citados, ou seja, o aumento da COV de entrada levou ao aumento das concentrações de AGV no efluente. Salientando-se que Barana (2000) mesmo com reatores de duas fases, também obteve valores elevados de AGV no efluente para maiores cargas orgânicas de entrada. Sem correção de pH afluente, obteve valores de acidez volátil entre 7,44 e 11,23 g L⁻¹ e alcalinidade total variando de 1,37 a 7,50 g L⁻¹. Com correção, conseguiu valores de acidez volátil entre 2,03 e 15,83 g L⁻¹.

Este resultado indica que uma maior concentração de substrato leva a uma maior concentração de produtos da fermentação, mas pode não favorecer o crescimento dos seus consumidores.

Assim, para a manipueira, o acúmulo de AGV deve-se principalmente a sua característica de rápida acidificação, seja o sistema de uma ou de duas fases. Salientando que o desempenho do reator pode não estar relacionado ao fato da separação física das fases da digestão, mas sim aos valores absolutos dos ácidos graxos voláteis no afluente, que inherentemente são mais elevados quanto maior a COV, bem como ao maior tempo de permanência do efluente no sistema.

De fato, as concentrações de AGV afluente devem ter afetado a produção de metano, visto que, embora o maior percentual de acúmulo tenha ocorrido para a etapa V, esta com menor concentração de AGV afluente, apresentou boa remoção de DQO (80%) com 86% de conversão de metano, enquanto que para a condição VIII que apresentou menor acúmulo de AGV, apresentou também menor remoção de DQO. Ou seja, as condições operacionais em que os valores de AGV foram maiores no afluente, foram as que apresentaram menores desempenhos quanto ao rendimento de metano, sejam elas, VI com 7,27 g H. Ac L⁻¹ e 8% de acúmulo e VII com 10,46 g H. Ac L⁻¹ e 8% de acúmulo.

Esta hipótese está de acordo com Kolesárová *et al.* (2011), os quais salientaram que a redução da produção de metano, estaria relacionada com a presença de altas concentrações de ácido propiônico e butírico, derivadas a partir de uma concentração de ácidos graxos livres e

uma situação de stress entre os micro-organismos produtores e consumidores. Observando-se ainda que o ácido acético é o AGV mais favorável à metanogênese enquanto que o ácido propiônico é considerado o mais tóxico (WIJEKOON *et al.*, 2011).

A ANOVA dos valores da relação AGV/AT mostrou que não houve significância entre as quatro condições testadas ($p \geq 0,05$) (APÊNDICE AV).

Os valores médios da relação AGV/AT versus eficiência de remoção de DQO são apresentados no gráfico da Figura 32. O valor máximo da relação AGV/AT foi 1,53 na condição operacional VIII com COV 12 g L⁻¹ d⁻¹ e TDH 12h e um valor mínimo foi de 0,47 para condição operacional V com COV de 12 g L⁻¹ d⁻¹ e TDH 8h. O valor médio para as condições operacionais V, VI, VII e VIII foi de 1,00, 1,11, 1,06 e 1,16 respectivamente, estando sempre acima dos valores recomendáveis para esse parâmetro, entre 0,06 e 0,2, segundo Santa'Anna Jr. (2010).

Embora não tenham havido diferenças estatísticas entre as condições operacionais, o maior valor da relação AGV/AT (1,16) correspondeu a condição VIII, que também apresentou a menor remoção de DQO (71%), no entanto esta mesma condição apresentou maior percentual de conversão a metano da fração de DQO removida, assim como maior remoção de glicose (87%).

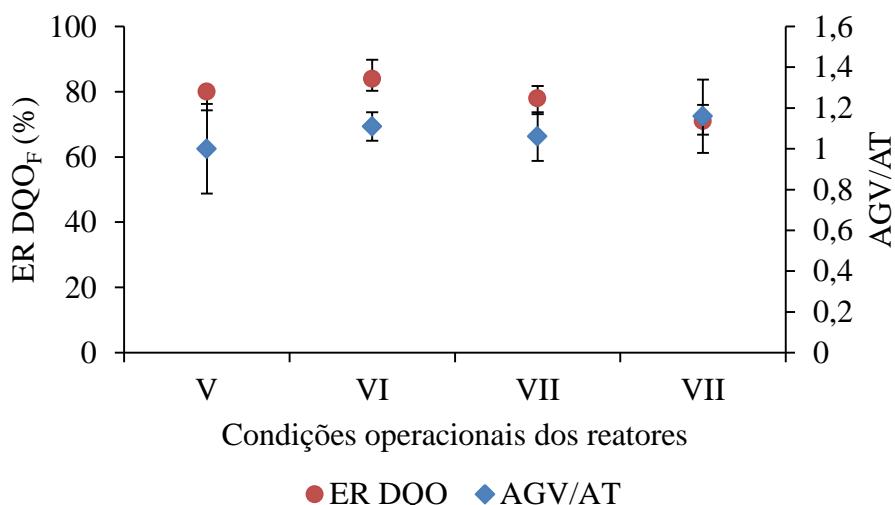


Figura 32 – Valores médios da relação AGV/AT e da eficiência de remoção de DQO.

Com correção de pH e mesmo TDH, para COV menores que 8,46 g L⁻¹ d⁻¹, a relação AV/AL esteve entre 0,8 e 0,7 com redução de DQO de 65% para COV de 8,5 g L⁻¹ d⁻¹ e de 85% para COV de 6 g L⁻¹ d⁻¹. Já com COV de 12,5 e 17,5 g L⁻¹ d⁻¹, os valores de AGV

tenderam a aumentar no efluente e as relações AV/AT foram então de 1,07 e 1,31 respectivamente, com remoções de DQO de 53% e 80% respectivamente.

Ribas e Barana (2003), tratando manipueira em reator tipo *plug-flow*, a 32 °C e com controle de pH entre 5,5 e 6,0, obteve para reduções de DQO de 80% e de 13%, relações AV/AT de 2,58 e 1,76, ou seja melhor estabilização de matéria orgânica, com maior valor de AV/AT.

Boonapatcharoen *et al.* (2007) tratando manipueira em reator híbrido fase única, obtiveram valores de AGV/AT de 0,69 a 0,94, com remoções de DQO de 84 a 94% ao aplicar cargas orgânicas de 1 a 6 g DQO L⁻¹ d⁻¹, porém com TDH de 8 a 4 dias.

Dias *et al.* (2008), avaliaram a estabilidade de um reator anaeróbio de uma fase tratando manipueira, obtendo valores de 0,298, 0,211, 0,265 e 0,776 para AGV /AT ao aplicar cargas orgânicas de 1,28, 1,57, 2,68 e 2,93 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Porém citaram que, houve uma diminuição da produção de biogás e desestabilização do sistema com valores de AGV/AT acima de 0,3.

Um dos objetivos do estudo de Kunzler *et al.* (2013) foi avaliar o comportamento dos reatores em relação às cargas orgânicas aplicadas (0,5 a 5,6 g DQO L⁻¹ d⁻¹), através da análise da relação AGV/AT, quando alimentou com manipueira, dois reatores horizontais de fluxo contínuo, com diferentes relações diâmetro:comprimento, utilizando bambu como biofiltro. Em ambos os reatores estudados, o valor de AGV/AT variou entre 0,15 e 0,078. No entanto os baixos valores da relação deve-se tanto às baixas COV aplicadas quanto ao meio suporte, visto que o maior valor da relação em ambos os reatores foi observado quando aplicada a maior COV (5,601 g DQO L⁻¹ d⁻¹).

Kuczman *et al.* (2014) em reator piloto tubular horizontal alimentado com manipueira, manteve a relação AGV/AT em torno de 0,82 e pH acima de 6,5 salientando que não houve instabilidade no reator e atribuindo tal fato à presença de meio de suporte de bambu. Com TDH de 10 dias, realizado sob temperatura mais elevada (27,7 °C), observou melhor desempenho, com aumento da produção de biogás e maior redução de DQO (87,7%).

Como se verifica, ocorre variação nos valores da relação AGV/AT, mas de uma forma geral observa-se que mesmo em diferentes configurações de reatores, sistemas de duas fases, sistemas com meios suporte, sistemas com correção de pH e sistemas com satisfatórias remoções de DQO e produções de biogás, apresentam valores maiores que os citados pela literatura como indicadores de estabilidade do processo de digestão anaeróbia.

Isto reforça a hipótese de Foresti (1994) de que valores diferentes de 0,3 também podem permitir a estabilidade do processo, bem como ressalta Paixão *et al.* (2000) de que ainda não há consenso quanto ao valor ideal para a relação AGV/AT na digestão anaeróbia e que esta relação depende de condições externas e internas de operação do reator, tal como do tipo do efluentes.

Ressalta-se ainda que os reatores operados com manipueira seja de uma ou duas fases apresentam valores de AGV/AT maiores que 0,3, indicando ser este um comportamento inerente a este tipo de efluente.

4.3.2.6 Sólidos totais

Os valores médios e o desvio padrão (DP) dos valores de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV) para a manipueira afluente e efluente dos reatores e suas respectivas eficiências de remoção para as etapas V, VI, VII e VIII encontram-se na Tabela do APÊNDICE AI. A média e os desvios padrões para as eficiências de remoção dos ST e STV estão apresentados no gráfico da Figura 33.

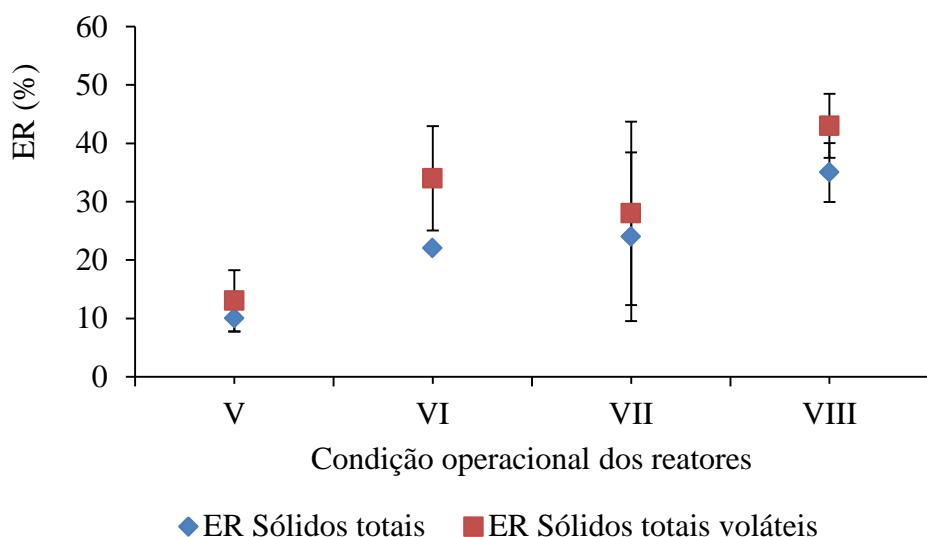


Figura 33 – Valores médios da eficiência de remoção de ST e STV.

Os dados de remoção de ST e STV apresentaram-se como paramétricos nos testes de normalidade Shapiro-Wilker e Kolmogorov-Smirnov, e a ANOVA mostrou significância ao nível de 5% de ($0,01 \leq p < 0,05$), F 4,5980 e F4,5575 respectivamente. A comparação das médias para os dados de remoção de ST (APÊNDICE AX) e SVT (APÊNDICE AZ) no efluente mostrou diferenças estatísticas entre todas as condições, quando aplicado Duncan ao

nível de 5% de probabilidade (p-valor 0,29187e 0,28699) com CV de 34,81% e 34,10% respectivamente.

A remoção de sólidos se mostrou estatisticamente diferente apenas entre as condições V e VIII, com mesmo TDH (8h) e diferentes cargas. As condições de mesmo TDH (12h) mostraram-se estatisticamente iguais, independente da carga orgânica aplicada. Ou seja, menores TDH têm mais influência sobre a remoção de sólidos do que TDH mais elevados, pois mesmo com maiores cargas, o TDH maior não diferiu estatisticamente.

Em geral observa-se que os reatores apresentaram baixas eficiências de remoção de sólidos, com menores valores para os sólidos totais. O menor valor médio de remoção de ST e STV foi de 10% e 13% respectivamente, com uma COV de 10,7 g DQO L⁻¹ d⁻¹, TDH de 8h. O maior valor médio para ST e STV foi de 35% 43% respectivamente para a condição ID com COV de 12 g DQO L⁻¹ d⁻¹, TDH de 8h.

O reator UASB híbrido com leito fixo utilizado por Banu *et al.* (2006) apresentou remoção de sólidos totais na faixa de 56 a 63%, e de sólidos voláteis variando entre 67 a 72%. Os autores atribuem a remoção ao leito fixo.

Enquanto o reator piloto tubular horizontal alimentado com manipueira de Kuczman *et al.* (2007), apresentou 89,5% de remoção de sólidos voláteis totais quando aplicou carga orgânica máxima de 2,69 g DQO L⁻¹d⁻¹ e TDH de 6,5 dias.

Pessuti *et al.* (2015) estudando a remoção de sólidos e produção de metano na digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca obtiveram uma redução de 38% dos sólidos totais e 58% de sólidos voláteis porém com TDH de 21 dias.

As remoções do presente estudo estiveram abaixo das observadas na literatura, porém há de se observar que os reatores utilizados eram de diferentes configurações, maiores TDH e com meio suporte.

4.3.2.7 Nitrogênio amoniacal, nitrogênio total e fósforo

Na Tabela do APÊNDICE T estão dispostos os valores médios e o desvio padrão (DP) das concentrações de nitrogênio amoniacal (NH₃), nitrogênio total NT, fósforo total PT e cianeto total (CN), para a manipueira afluente e para o efluente dos reatores.

A distribuição dos dados do NH₃ e NT para o efluente dos reatores apresentaram-se como paramétricos nos testes de normalidade Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov, e a

ANOVA mostrou significância ao nível de 1% de ($p < 0,01$). A comparação das médias para o NH₃ (APÊNDICE BA) e para o NT (APÊNDICE BB) mostrou que entre as condições V e VIII não houve diferenças estatísticas, quando aplicado Duncan ao nível de 5% de probabilidade. Todavia VI e VII foram estatisticamente diferentes.

As concentrações de NT e PT sofreram sensíveis reduções, sendo de 9%, 11%, 14% e 18% para o nitrogênio e de 3%, 3%, 7% e 4% para o fósforo, nas condições operacionais das etapas V, VI, VII e VIII, respectivamente. As reduções foram tanto maior quanto maior a COV e no caso da etapa VIII com mesma COV de 12 g DQO L⁻¹ d⁻¹, porém com TDH de 8 h apresentou o maior percentual de redução tanto para NT como para PT.

Os valores estiveram abaixo das concentrações consideradas inibitórias segundo Rajagopal *et al.* (2013) de 1,7 g L⁻¹, embora as condições VI e VII tenham apresentado concentrações de 1,06 g L⁻¹ e 1,67 g L⁻¹ próximas a este valor. De fato a comunidade microbiana nas referidas etapas pode ter sido afetada pelas concentrações de NT e de nitrogênio amoniacal visto que foram as duas condições com maiores valores de NH₃, 0,57 g L⁻¹ (VI) e 0,96 g L⁻¹ (VII) e com menores percentuais da DQO_F removida convertida a metano. Salientando ainda que foram as condições com maiores valores de pH no efluente, sendo este de 7,44. As concentrações de NT nos efluentes dos reatores em V e VIII foram de 0,61 g L⁻¹ e 0,71 g L⁻¹ (estatisticamente iguais).

No entanto, Franke-Whittle *et al.* (2014), embora com uma mistura de resíduos composta por estercos bovinos, silagem de milho, restos de vegetais e batatas, obtiveram resultados bastante satisfatórios de produção de metano, não observando inibição da metanogênese com valores de 2,9 e 3,8 g L⁻¹ de nitrogênio total. Chen *et al.* (2008) atribuíram as diferenças entre as concentrações de toxicidade aos substratos, inóculos, condições ambientais (pH e temperatura) e períodos de aclimatação.

Das literaturas citadas com processos de digestão anaeróbia da manipueira, apenas avaliaram nitrogênio e fósforo e sua relação com o processo de digestão, os autores Paixão *et al.* (2000) e Banu *et al.* (2006) estudando as concentrações de nitrogênio amoniacal e total e fósforo total respectivamente.

Banu *et al.* (2006) obtiveram remoção de nitrogênio da ordem de 37% para variações de COV de 10,4 a 23,4 g DQO L⁻¹ d⁻¹, sendo o mínimo de 34% na maior carga e o máximo de 39% com a menor carga. Observaram que a utilização do nitrogênio pela comunidade microbiana foi muito maior que a do fósforo quando observou reduções de 19%. Embora em

diferentes condições operacionais e com reatores de duas fases os resultados apresentaram comportamentos similares aos desta pesquisa visto que também houve redução de nitrogênio e de fósforo sendo também as reduções de fósforo menores que as de nitrogênio.

Quanto a amônia livre NH_3 foi observada elevação das concentrações de 22% (V), 46% (VI), 52% (VII) e 48% (VIII), cujos valores no efluente foram de $0,28 \text{ g L}^{-1}$ (V), $0,57 \text{ g L}^{-1}$ (VI), $0,96 \text{ g L}^{-1}$ (VII) e $0,37 \text{ g L}^{-1}$ (VIII). De acordo com Chernicharo (2005), a digestão anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de micro-organismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas. Além disso, segundo Ebbs (2004) há a contribuição da amônia formada a partir da degradação do cianeto e que pode ser utilizada para síntese celular.

Assim a amônia é, portanto um dos produtos da digestão anaeróbia, o que provavelmente explica o seu aumento em todas as condições operacionais dos reatores UASB utilizados nesta pesquisa.

Os valores das concentrações de NH_3 estiveram abaixo do considerado tóxico pela literatura ($1,5$ a $3,0 \text{ g L}^{-1}$ em pH maior que $7,4$ a $7,3$). Resultados de Paixão *et al.* (2000) estiveram entre $0,05$ e $0,2 \text{ g NH}_3 \text{ L}^{-1}$ faixa de concentração considerada benéfica ao sistema, conforme (McCARTY, 1964 *apud* CHERNICHARO, 2007; CHEN *et al.*, 2008 e RAJAGOPAL *et al.*, 2013).

Observa-se também a possível contribuição da amônia para a capacidade tamponante dos reatores em estudo. Segundo Speece (2008) a biodegradação dos compostos orgânicos nitrogenados produz um aumento na alcalinidade o qual é proporcional a quantidade de amônia gerada, porém os sais de ácidos voláteis contribuem com a alcalinidade no pH neutro, mas não estão disponíveis para a neutralização de ácidos voláteis gerados. De fato para as condições VI ($0,57 \text{ g NH}_3 \text{ L}^{-1}$) e VII ($0,96 \text{ g L}^{-1}$) os valores de AB no efluente foram os mais elevados e, no entanto tais condições não apresentaram as maiores remoções de DQO nem de cianeto como será visto adiante.

Por fim, segundo Rajagopal *et al.* (2013) a conclusão dos vários estudos quanto a inibição da amônia nos processos anaeróbios é que concentrações de NT refletem menor a inibição da comunidade microbiana que a amônia livre.

Chen *et al.* (2008) citam que a interação entre NH₃, AGV e pH podem levar ao que chamou de "estado estacionário inibido", uma condição em que o processo está sendo executado de forma estável, mas com um rendimento inferior de metano.

4.3.2.8 Remoção de cianeto

Significância ao nível de 1% de probabilidade para os resultados de remoção de cianeto entre as condições operacionais foi evidenciada pela ANOVA. Os dados apresentaram-se como paramétricos no teste de Kolmogorov-Smirnov ($p > 0,15$). Similarmente ao comportamento do percentual de DQO removido convertido a metano, também não houve diferença entre V e VIII, nem entre VI e VII, ao ser aplicado o teste de Duncan a 5% de probabilidade, com V e VI diferindo de VII e VIII ($F = 19.7841$ e CV de 6,83%) (APÊNDICE BC).

As maiores remoções de cianeto ocorreram para as condições V (10,7 g DQO L⁻¹ d⁻¹ TDH 8 h) e VIII (12 g DQO L⁻¹ d⁻¹ TDH 8 h) com valores de 86 % e 92% respectivamente sendo os menores TDH. Estas condições também foram aquelas com menores concentrações de NH₃ no efluente, assim como menores concentrações de NT e pH próximo a 7,0.

Observando-se os resultados para as condições VI e VIII, mesma COV e diferentes TDH, nota-se que embora os valores afluentes tenham sido praticamente iguais, a condição de menor TDH (VIII) apresentou maior redução de cianeto (92%), porém menor remoção de DQO (71%), mas melhor rendimento de metano. Isto pode estar associado ao pH, que apresentou valor médio de 6,9 para VIII e 7,44 para II. As condições VI e VII apresentaram as menores remoções médias de cianeto, 65% e 66%, maiores concentrações de NT e de NH₃, e maiores valores de pH, 7,44 e 7,43 respectivamente.

Gijzen *et al.* (2000) estudaram a degradação do cianeto em dois reatores UASB de 3,0 L, TDH 12 h, pH 7 usando NaOH, sendo um alimentado com efluente sintético com 4,25 g DQO L⁻¹ e outro com efluente de fecularia com 5,0 g DQO L⁻¹.

No reator com efluente sintético foi adicionado cianeto de potássio para avaliar os efeitos do aumento do cianeto na digestão anaeróbia. Obteve que para ambos os reatores a performance em termos de remoção de DQO se mostrou estável com remoção média de DQO de 80%. Porém o reator com efluente sintético que recebeu dosagens de cianeto ao longo da operação sempre apresentou queda da eficiência seguida por recuperação. Quando aplicado dosagens de 0,100 a 0,125 g L⁻¹ de cianeto houve uma drástica inibição, com queda da

remoção de DQO de 85% para 5,7% e produção de metano de 3,3 L d⁻¹ para 0,4 L d⁻¹. Reduzindo-se a concentração de cianeto de 0,125 a 0,06 g L⁻¹ a remoção de DQO foi elevada para 80%.

Os autores concluíram que CN é biodegradado por lodo de UASB adaptado ao cianeto mostrando eficiências de remoção de 91 - 93%, com carga volumétrica de 0,250 g de CN L⁻¹ d⁻¹. Comparando os resultados de Gijzen *et al.* (2000) com os desta pesquisa, observa-se que as cargas aplicadas de cianeto aqui estudadas foram maiores, com 0,3 g CN L⁻¹ d⁻¹ (V) porém menor TDH a remoção foi de 86%. Já para a carga aplicada de 0,70 g CN L⁻¹ d⁻¹ (VIII), TDH 8 h, a remoção de cianeto foi de 92%.

Já as cargas aplicadas intermediárias de 0,42 g CN L⁻¹ d⁻¹ (VI) e 0,62 g CN L⁻¹ d⁻¹ (VII) apresentaram as menores reduções, porém atingindo valores máximos da ordem de 74%.

Em estratégia semelhante à Gijzen *et al.* (2000), Annachhatre e Amornkaew (2001) também avaliaram efluente sintético contendo KCN porém com menores concentrações (0,001 a 0,025 g L⁻¹) em reator UASB modificado, observando que o efeito inibitório do cianeto foi temporário e reversível. Quando o afluente atingiu 0,025 g L⁻¹ de cianeto, o reator necessitou de 15 dias para completa recuperação. No mesmo estudo, o reator operado com o efluente de fecularia, utilizando carga orgânica volumétrica (COV) entre 8 e 40 g DQO.L⁻¹ d⁻¹ contendo cerca de 0,010 g L⁻¹ de cianeto, apresentou remoção entre 93 a 98% de cianeto e remoção de DQO de 75 a 80%.

Nas condições desta pesquisa o cianeto foi biodegradado pela biomassa dos reatores e contribui para a manutenção da alcalinidade e capacidade tamponante do meio visto que, a formação de amônia pela hidrólise do cianeto, combinada com ácido carbônico leva à formação de bicarbonato de amônia.

4.3.2.9 Potencial energético gerado pelo metano

Com base na DQO degradada da manipueira, foi estimada teoricamente a quantidade de energia a ser gerada pela produção de metano. A energia específica potencialmente gerada em kcal por g de DQO aplicada está disposta na Tabela 34. Para as concentrações de DQO avaliadas neste estudo, a degradação da manipueira em reator UASB poderá gerar em média 2,289 kcal CH₄ g⁻¹ DQO aplicada.

Quando se considera a taxa de produção de metano obtida neste estudo de 0,260 L CH₄ g⁻¹DQO_{rem} o valor da energia específica é de 2,210 kcal g⁻¹ DQO_{rem} ou uma produção de energia elétrica de 2,570 KWh kg⁻¹ DQO_{rem}d⁻¹. O PCI de 1 m³ de metano corresponde a 8.500 kcal e 1,5 kg de lenha, assim para a taxa de produção de metano de 0,260 L tem-se que 1 kg de DQO removida equivale à queima de 0,5 kg de lenha.

Tabela 34 – Energia específica potencialmente gerada pelo metano.

g DQO Afl d ⁻¹	gDQO _{rem} d ⁻¹	mol CH ₄ d ⁻¹	Energia gerada (kcal CH ₄ d ⁻¹)	Energia específica (kcal g ⁻¹ DQO _{afluente})
0,03	24	0,375	72	2,400
0,04	29	0,453	87	2,175
0,05	38	0,594	114	2,280
0,03	23	0,359	69	2,300

4.3.2.10 Microscopia eletrônica de varredura

No R1 que operou com TDH de 8h predominou um lodo de coloração cinza, cuja modificação se iniciou já no período de adaptação e nas regiões superiores da manta de lodo. Em TDH de 12h (R1 e R2) predominou um lodo de coloração preta, porém diferente da cor do lodo de inóculo originário de reator UASB tratando esgoto sanitário na ETE Mangueira. A micrografia em MEV do lodo utilizado como inóculo na partida dos reatores está disposta na Figura 34.

Percebe-se a presença de micro-organismos na forma de cocos (seta 1), filamentosas com extremidades achatadas, semelhantes a “gomos de bambu”, com dimensões aproximadas de 2,0 µm de comprimento, descrição esta de Abreu (2007), cuja morfologia assemelhasse ao gênero *Methanosaeta* (seta 2) e bacilos curtos de extremidades arredondadas (seta 3), sugerindo haver um equilíbrio entre as comunidades de micro-organismos metanogênicos acetotróficos (cocos e filamentosas) e hidrogenotróficos (bacilos).

Nas micrografias em MEV do lodo presente nos reatores ao fim do período da partida da Figura 35 nota-se um material mais denso com predominância de bacilos de extremidades arredondadas (seta 1) e bacilos curvos (setas 2 e 2a) de diferentes tamanhos, e cocos (seta 3). Não foram visualizadas estruturas que se assemelham as formas as *Methanosaetas* (filamentos delgados), embora possam estar presentes, porém não visualizadas.

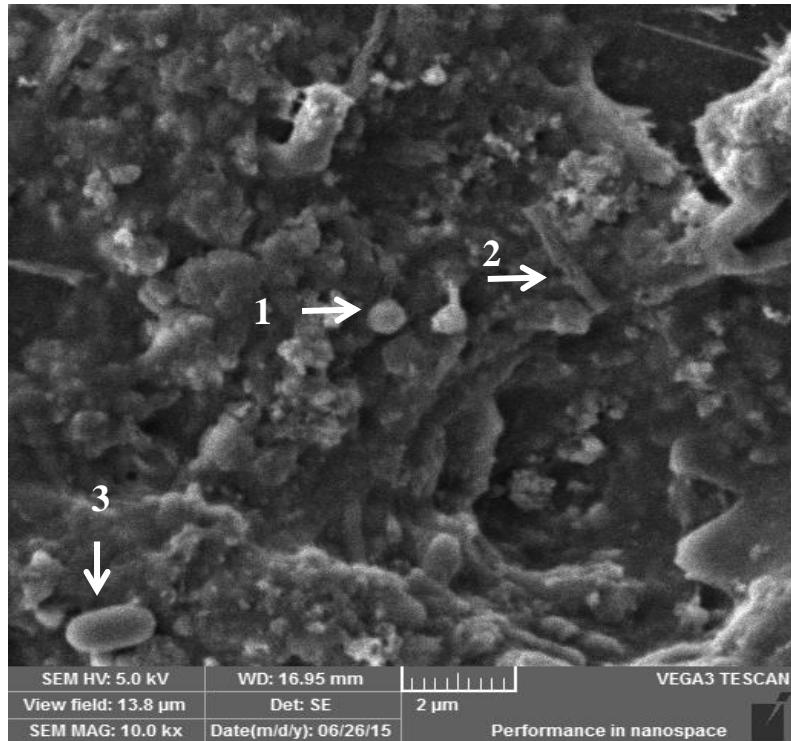


Figura 34 – Visualização do inóculo utilizado na partida dos reatores com presença de micro-organismos na forma de cocos (1), filamentosas (2) e bacilos curtos ovalados (3).

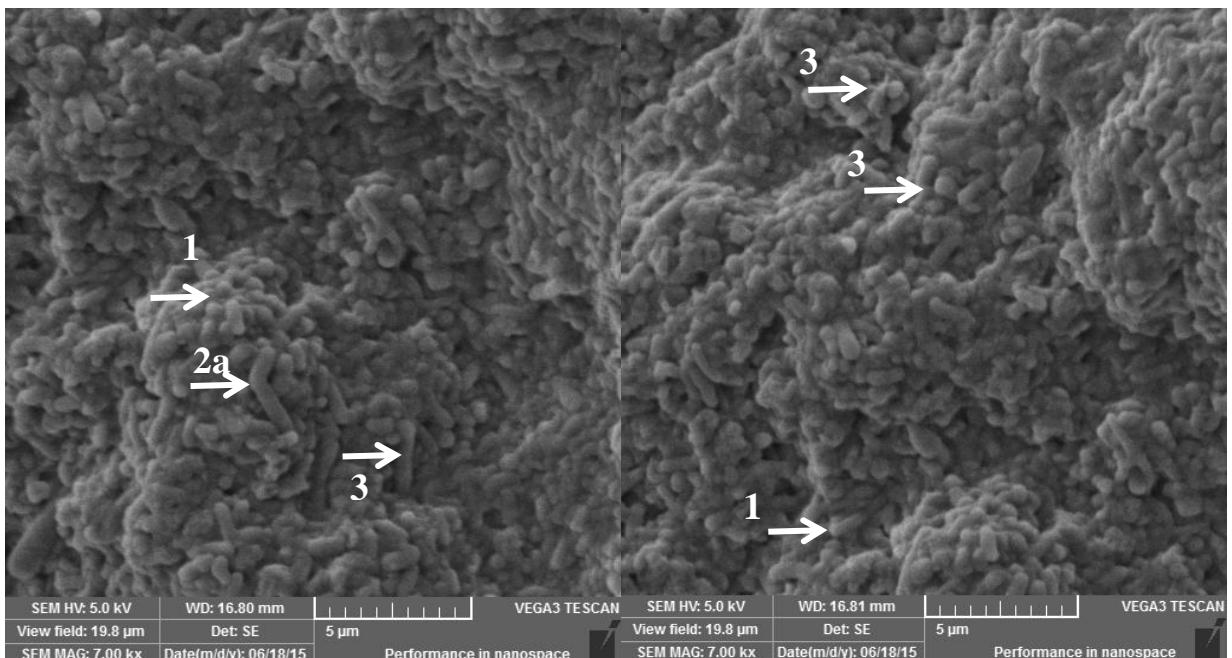


Figura 35 - Micrografias em MEV do lodo nos reatores ao fim do período da partida com detalhes para bacilos de extremidades arredondadas (1), bacilo curvo (2) e cocos (3).

No reator operando com $10,7 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ e TDH 8 h, condição operacional da etapa V, (Figura 36) foram observadas morfologias que se assemelham a *Methanosarcinas* (círculos).

percebendo-se a predominância de micro-organismos com morfologia de bacilos (setas) indicando pertencerem a ordem dos *Methanobacteriales*, que segundo Geradi (2006) os dois principais gêneros são *Methanobacterium* e *Methanobrevibacter* e, em geral, apresentam-se sob formato de bacilos curtos ou bastonetes.

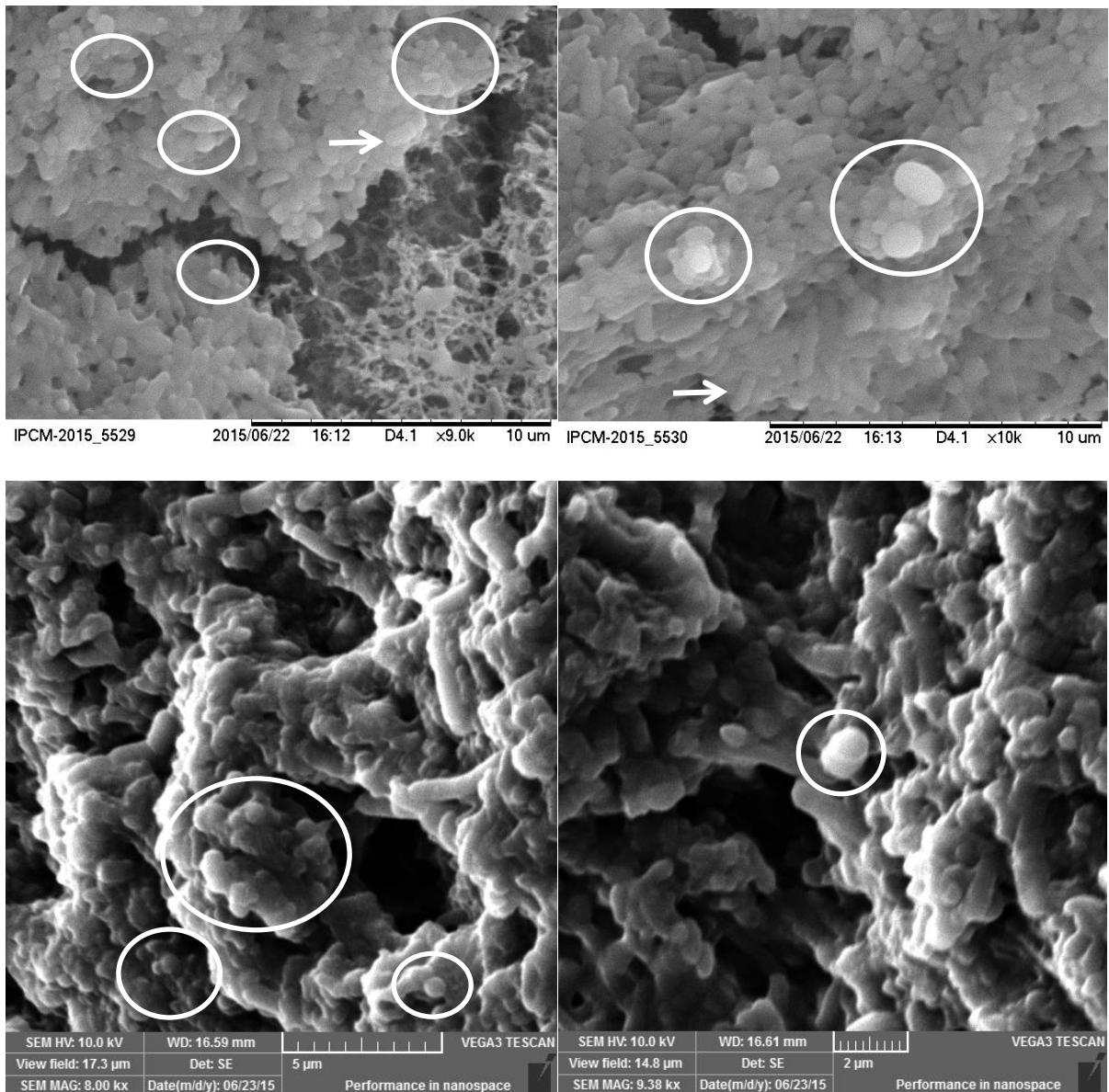


Figura 36 – Micrografias de amostras de lodo do reator na etapa V, mostrando espécies similares a metanogênicos indicando *Methanosarcinas* (círculos) e hidrogenotróficos provavelmente *Methanobacterium* (bacilos curtos ou bastonetes).

Nas amostras de lodo coletadas do reator operando na etapa VI (12 g DQO L^{-1} , TDH 12 h) pode-se observar, conforme Figura 37 estruturas semelhantes aos bacilos curtos já observados, porém percebe-se nestas imagens a presença de uma estrutura similar ao

Methanobrevibacter smithii (elipse), conforme imagem registrada por Sponza e Cigal (2008), ao estudarem as relações entre consórcios anaeróbios e eficiências de remoção em um reator UASB degradando 2,4 diclorofenol.

Observa-se também nestas micrografias (Figura 37) a presença de filamento delgado e curvado, semelhante a uma pequena vírgula (círculo), muito similar aos filamentos de micro-organismos indicados como *Methanospirillum sp* por Mussati *et al.* (2005). Segundo Ferry *et al.* (1974) apud Mussati *et al.* (2005), as *Methanospirillum sp* são bacilos curvados medindo entre 0,5 e 7,4 µm, cuja faixa de pH e temperatura ótima está entre 30 – 37 °C e 6,6 – 7,4 respectivamente, condições estas mantidas neste estudo. Ainda é possível perceber nas micrografias que compõem a Figura 37, bastonetes longos (quadrado aparado) sugerindo ser *Methanobacterium* conforme forma descrita por Gerardi (2006).

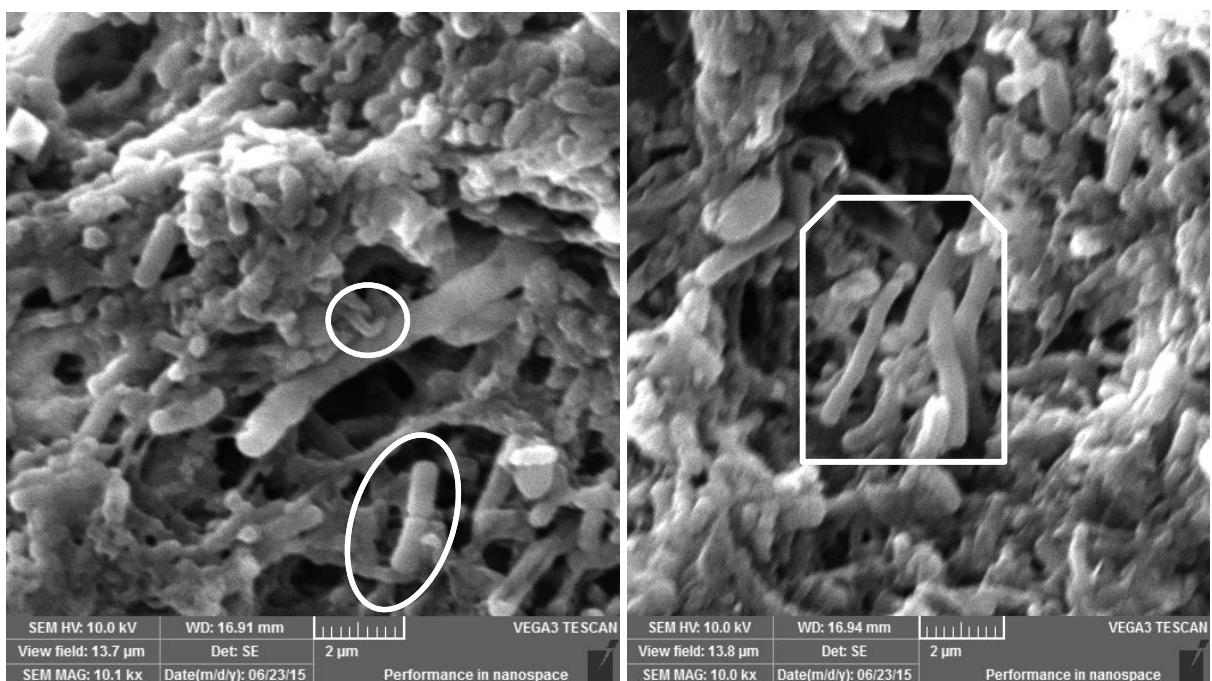


Figura 37 – Micrografias de amostras de lodo do reator na etapa VI, mostrando espécies similares a acetogênicos provavelmente, *Methanospirillum sp* (círculo) e *Methanobrevibacter smithii* (elipse); bastonetes longos (quadrado aparado) sugerindo ser *Methanobacterium*.

As amostras da biomassa na condição operacional VII ($15,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, TDH 12h) (Figura 38) apresentaram micro-organismos com morfologias um pouco diferenciadas das condições anteriores, com estruturas de filamentos mais alongadas unitárias (seta) ou dispostas em pacotes (quadrado) bem como, bacilos curtos ovalados em cadeia (elipse).

Estes últimos muito se assemelham as micrografias do estudo de Mussati *et al.* (2005) que mostram *diplococcus* em cadeia, que segundo os autores, indicam ser bactérias *Streptococcus*. As micrografias (Figura 38) mostram ainda bacilos curtos ou bastonetes semelhantes a *Methanobacterium* e cocos (círculos).

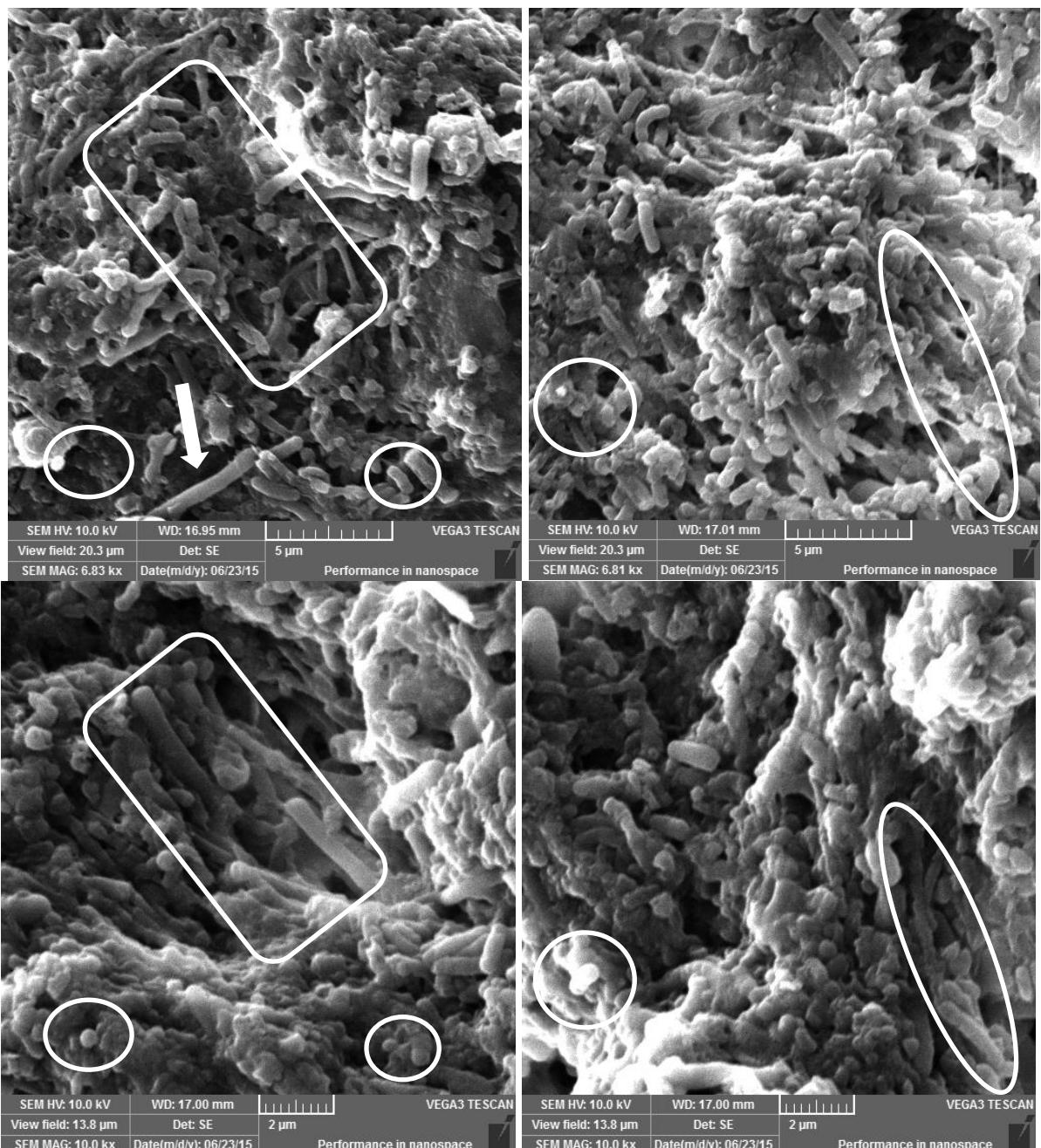


Figura 38 – Micrografias de amostras de lodo do reator na etapa VII, mostrando bacilos longos e curtos (setas); Filamentos (quadrado) e cocos (círculos); *diplococos* em cadeia provavelmente *Streptococcus* (elipse), baseado em Mussati *et al.* (2005).

Embora com imagem um pouco prejudicada pela densidade dos micro-organismos, nas micrografias das amostras da biomassa da etapa VIII ($12 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, TDH 8h), dispostas na Figura 39 pode-se perceber bacilos curtos ou bastonetes semelhantes a *Methanobacterium*, bacilos curvos (seta 1). Morfologias em hastes ou bacilos longos (elipse), e cocos (círculos) também podem ser destacados.

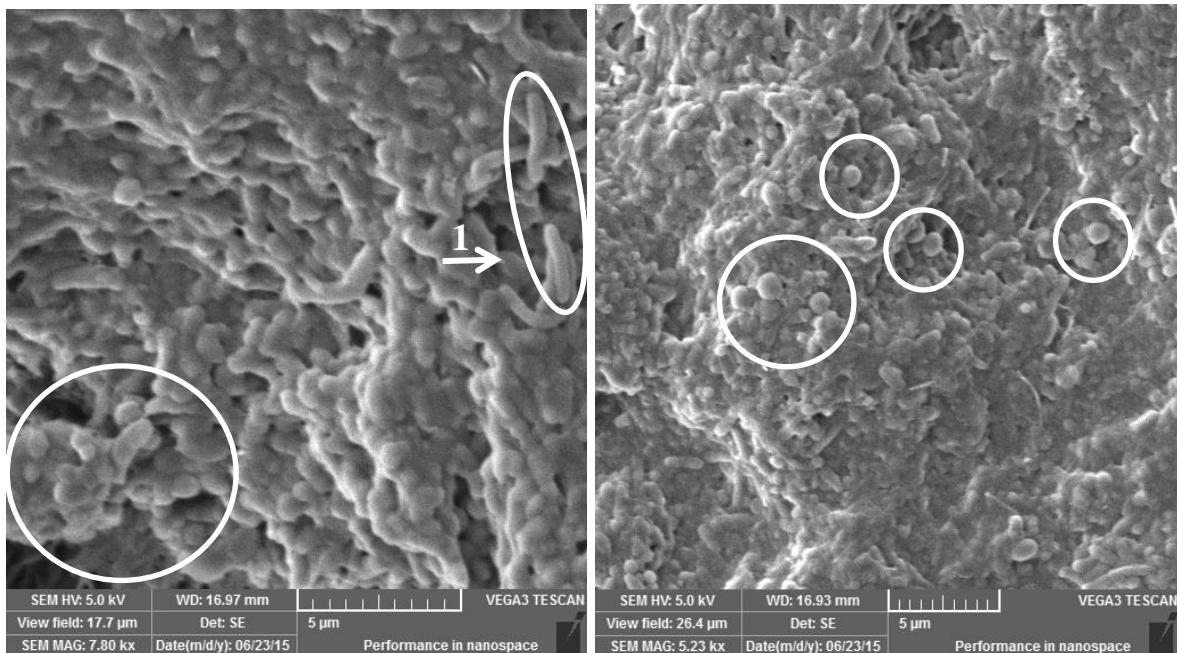


Figura 39 – Micrografias de amostras de lodo do reator na condição operacional VIII, bacilos curtos ou bastonetes semelhantes a *Methanobacterium*, bacilos curvos (seta 1); hastes ou bacilos longos (elipse), e cocos (círculos) conforme Mussati *et al.* (2005).

De modo geral, com a elevação das COV nas fases posteriores ao período de adaptação, pode-se perceber a presença de uma população microbiana com predominância de bacilos de extremidades arredondadas, bacilos curvos de diferentes tamanhos, bacilos retos e cocos que se mantiveram presente nos reatores. A presença de filamentos, cujas morfologias assemelhem-se a *Methanosaeta*, continuou escassa sendo visível apenas no reator de maior COV ($15,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, condição operacional VII). Tais observações são similares às constatações de Paixão *et al.* (2000) e Rosa (2014), embora com técnicas de análises diferentes.

De fato, de acordo com OLIVEIRA (1997) a ocorrência de micro-organismos filamentosos pode ser associada a altas COV e consequente aumento de bactérias hidrolíticas e acidogênicas. No entanto, a presença de *Methanosaeta* está associada a baixas

concentrações de ácidos voláteis, o que de fato não ocorreu nos reatores em estudo, conforme apresentadas nas seções anteriores, as elevadas concentrações de AGV. A tolerância a altas concentrações de acetato das *Methanosarcinas* citada por Vrieze *et al.* (2012) pode justificar a presença destas arqueias.

Em síntese, as observações das análises de MEV do presente estudo, indicam que a comunidade de arqueias metanogênicas foi constituída pelas *Methanosarcinas*, e que essa diversidade não foi alterada pela imposição de diferentes velocidades ascensionais, visto que em geral, não houve diferenças entre as condições operacionais com menores TDH. Nas quatro condições operacionais estudadas (V, VI, VII e VIII) foi verificada a extensa presença de hastes e bacilos curtos e longos que sugerem a predominância de arqueias hidrogenotróficas mais próximas a ordem dos Methanobacteriales, sendo identificados provavelmente *Methanobacterium* e *Methanobrevibacter*.

Segundo Abreu (2007), na maioria dos estudos com digestão anaeróbia, independente da configuração do reator, da temperatura, do efluente ou resíduo tratado e da técnica de análise molecular escolhida, as arqueias predominantes em reatores em escala plena e laboratorial são as metanogênicas acetoclásticas, mais relacionadas à família Methanosaetaceae ou ao gênero *Methanosaeta*, sendo o segundo grupo predominante o de arqueias hidrogenotróficas, dentre estas, duas ordens são intensamente detectadas: Methanobacteriales e Methanomicrobiales.

No entanto, nos reatores UASB desta pesquisa utilizando a manipueira como substrato, isto não ocorreu, pois predominaram as arqueias hidrogenotróficas. Há de se considerar então que esta predominância pode estar associada a dois fatores: concentrações de cianeto da manipueira e de nitrogênio.

As estruturas microbiológicas aqui observadas, estiveram de acordo com observações feitas por Boonapatcharoen *et al.* (2007) utilizando técnica de hibridização fluorescente in situ (FISH) e Rosa (2014) aplicando ferramenta de biologia molecular, porém ambos alimentando reatores fase única com manipueira.

Boonapatcharoen *et al.* (2007) observaram mudança significativa na comunidade microbiana com o aumento de cargas aplicadas que variaram de 1 a 6 g DQO L⁻¹, com diminuição do TDH de 8 para 4 dias. A população de micro-organismos com morfologia de hastes longas semelhantes a *Methanosaeta* foi substituída por uma população de morfologia na forma de cocos como a *Methanosarcina*. Rosa (2014) utilizou uma mistura de manipueira

e glicose na proporção de 1:1, cargas orgânicas aplicadas de 5 g L⁻¹ e 3 g L⁻¹ e TDH de 10h e 12h, concluiu que para o domínio *Archaeas*, nas amostras de lodo, observou altas similaridades com o gênero *Methanobacterium* com 98,5% para glicose e 95% para manipueira.

Quanto a influência das concentrações de amônia na atividade metanogênica, Borja *et al.* (1996) constataram que espécies metanogênicas acetoclásticas são mais fortemente inibidas pela presença de elevadas concentrações de amônia no meio do que as espécies metanogênicas hidrogenotróficas. Resultados de Lay *et al.* (1997) mostraram que, quando a concentração de nitrogênio amoniacal superou 0,5 g L⁻¹ houve queda considerável no número de micro-organismos metanogênicos.

Calli *et al.* (2006) estudaram a dinâmica da população microbiana de cinco reatores UASB inoculados com diferentes lodos, sob o aumento gradual de concentração de nitrogênio amoniacal, utilizando técnica molecular DGGE (Eletroforese de gel de gradiente desnaturante). Observaram que espécies relacionadas a *Methanosaeta* predominante nos inóculos foram substituídas por *Methanosarcina*, quando a concentração de nitrogênio amoniacal foi gradualmente aumentada de 0,05 a 0,130 g L⁻¹, com as formas filamentosas referentes a *Metnhanosarcina* sendo deterioradas quando o nível de NH₃ superou 0,100 g L⁻¹.

Goberna *et al.* (2010) observaram a predominância de *Methanosarcina sp.* em reatores anaeróbios, em estudo de adaptação da comunidade metanogênica a resíduos de óleo de oliva a 37 °C, com concentração de 1,3 g de amônia L⁻¹.

Westerholm *et al.* (2011), através de estudo por análises de PCR (Reação em cadeia da polimerase), concluíram que níveis de amônia elevados (0,8-6,9 g NT L⁻¹) causaram mudanças na comunidade microbiana do reator, observando uma diminuição simultânea na abundância de metanogênicas acetoclásticas das famílias *Methanosaetaceae* e *Methanosarcinacea*, à medida que aumentava a abundância de bactérias sintróficas.

Na presente pesquisa as condições que apresentaram menores rendimentos de metano (VI e VII) mostraram também maiores valores de nitrogênio, com concentrações de NT de 1,06 g L⁻¹ e 1,67 g L⁻¹ e de NH₃ de 0,57 g L⁻¹ e 0,96 g L⁻¹ respectivamente, os quais são valores próximos e até maiores que os obtidos por Goberna *et al.* (2010) e Westerholm *et al.* (2012) e bem superiores aos de Calli *et al.* (2005), inclusive as condições V e VIII com concentrações de 0,280 g L⁻¹ e 0,370 g L⁻¹ respectivamente.

5 CONCLUSÕES

A caracterização da manipueira afirmou seu potencial poluidor e bioenergético, confirmou a variabilidade das variáveis físico-químicas deste efluente conforme proferida na literatura e, serviu para identificar que as variáveis DBO e fósforo foram as mais relevantes entre as estudadas, sendo as que melhor representaram a composição físico-química da manipueira.

A biodegradabilidade da manipueira foi estatisticamente dependente do tipo e concentração de inóculo, com os melhores resultados obtidos para rúmen bovino e lodo anaeróbio, sem diferença estatística entre eles. Para o rúmen bovino a eficiência de remoção de DQO e produção de biogás aumentaram quando decresceram as concentrações de biomassa. Desta forma, o rúmen bovino apresentou-se como um inóculo alternativo adequado ao tratamento anaeróbio da manipueira sob condições mesófilas. A temperatura de 32 °C não influenciou a atividade da biomassa do inóculo ruminal bovino, sugerindo que este tipo de inóculo possa ser utilizado nos processos de digestão anaeróbia.

Com relação a partida dos reatores a estratégia adotada mostrou-se eficaz, considerando que as condições impostas à biomassa, como curto período de adaptação, 27 dias, e não correção de pH, tenham sido mais restritivas quando comparadas a maior parte das condições relatadas em literatura. Os reatores apresentaram boa eficiência de remoção de DQO (70%), assim como produção de metano.

Quanto ao desempenho operacional do sistema UASB, a suplementação de alcalinidade manteve a capacidade tamponante do mesmo e a melhor performance ocorreu para as condições de TDH de 8 horas, e COV de 10,7 g L⁻¹ d⁻¹ (V) e 12 g L⁻¹ d⁻¹ (VIII), com remoções de DQO, glicose e cianeto de 80%, 83% e 86%, e 71%, 87%, e 92% respectivamente, além de taxas de produção de metano de 0,233 L CH₄ g DQO_{rem} (V) e 0,260 L CH₄ g DQO_{rem} (VIII). As eficiências de remoção de sólidos estiveram abaixo das remoções observadas na literatura, porém há de se notar que os reatores utilizados citados operaram a maiores TDH e com meio suporte.

Os resultados de AGV e da relação AGV/AT desta pesquisa foram semelhantes e até inferiores a sistemas de duas fases, estudados por outros pesquisadores, para o mesmo efluente e cargas orgânicas aplicadas, apresentando como valor máximo 1,6. Para a manipueira, fica evidente que valores de AGV/AT maiores que o recomendado pela literatura, permitem bons resultados de estabilização da matéria orgânica e produção de biogás.

Em relação à diversidade microbiana dos reatores, foi observada a predominância de bacilos retos, longos e curtos e bacilos delgados, cujas morfologias são similares às arqueias pertencentes à classe das *Methanobacterias* responsáveis pela utilização do hidrogênio do meio e produtores de metano por meio do H₂ e CO₂, além da presença de cocos semelhantes a morfologia da *Methanosarcina* sp., não sendo possível identificar morfologia semelhante a *Methanosaeta* sp. Predominaram nos reatores as metanogênicas hydrogenotróficas semelhantes a *Methanobacterium* e *Methanobrevibacter*.

O fato de que o sistema manteve o pH na faixa ideal, e a capacidade tamponante, indicam que a comunidade metanogênica predominante nos reatores e consequentemente uma melhor conversão dos AGV a metano, estão associadas a concentrações elevadas de amônia da manipueira.

Por fim, mesmo com característica de rápida acidificação, este efluente pode ser estabilizado em sistema de tratamento utilizando reatores UASB, mostrando-se vantajoso visto a possibilidade de menores TDH, e resultados semelhantes e/ou superiores aos da literatura com a separação de fases e meios suporte.

6 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS

Diante dos resultados desta pesquisa, e com o intuito de aprofundar a tecnologia dos reatores UASB fase única alimentados com manipueira, sugere-se:

- testar a utilização de rúmen bovino como inóculo no desempenho do sistema UASB;
- reutilizar o efluente dos reatores para fins de irrigação e pós tratamento em lagoas de estabilização;
- avaliar diferentes agentes alcalinizantes;
- aplicar em escala piloto o tratamento da manipueira em reator UASB em casa de farinha, com o objetivo de avaliar os parâmetros operacionais testados nesta pesquisa em função da produção de biogás e redução das concentrações de matéria orgânica.

REFERÊNCIAS

- ABREU, E. F. **Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário.** Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2007. 93p.
- ADEYEMO O. K. Haematological and histopathological effects of cassava mill effluent in Clarias gariepinus. **African Journal of Biomedical Research**, v. 8, n. 3, p. 179-183, 2005.
- ALBUQUERQUE, M. F. G. **Tratamento do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel visando a geração de metano.** Dissertação de Mestrado. Ouro Preto, MG: UFOP, 2014. 80p.
- AKUTSU, Y., LEEB, DONG-YEOL, LIC, YU-YOU, NOIKEE, T. Hydrogen production potentials and fermentative characteristics of various substrates with different heat-pretreated natural microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 5365-5372, 2009.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. Ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- AMORIM, S. M., KATO, M. T., FLORENCIO, L., GAVAZZA, S. P.. Influence of Redox Mediators and Electron Donors on the Anaerobic Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Textile Effluent. **Clean**, v. 41, p. 928-933, 2013.
- AMORIM, N. C. S.; ALVES, I.; MARTINS, J. S.; AMORIM, E. L. C. Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 31, n. 3, p. 603-612, 2014.
- ANDRADE, W. R.; SANTOS, T. M. B.; TREVIZAN, P. S. F. ; XAVIER, C. A. N.; CARVALHO, K. C. N.; NUNES,C. L. C. Co-digestão anaeróbia de manipueira e dejetos de monogástricos com utilização de dois corretivos de pH. III Symposium on agricultural and agroindustrial waste management, 2013-SAO PEDRO, SP, BRAZIL.
- ANGELIDAKI, I. M. ALVES, D. BOLZONELLA, L. BORZACCONI, J. L. CAMPOS, A. J. GUWY, S. KALYUZHNYI, P. JENICEK AND J. B. VAN LIER. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, v. 53, p. 927-934, 2009.
- ANNACHHATRE, P. A.; AMATYA, P. L. UASB treatment of tapioca starch wastewater. **Journal of Environmental Engineering**. v. 126, n. 12, p.1149-1152, 2000.
- ANNACHHATRE, A.P.; AMORNKAEW, A. Upflow anaerobic sludge blanket treatment of starch wastewater containing cyanide. **Water Env. Research**, v.73, n.5, p.622-632, 2001.
- APRILE, F. M.; PARENTE, A. H.; BOUVY, M. Análise dos resíduos industriais do processamento da farinha de mandioca na bacia do rio Tapacurá (Pernambuco – Brasil). **Bioikos**, v. 18, n. 1, p. 63-69, 2004.

AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em lodos anaeróbios. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p.192-201, 2007.

ARAÚJO, J. C.; TÉRAN, F. C.; OLIVEIRA, R. A.; NOUR, E. A. A.; MONTENEGRO, A. P.; CAMPOS, J. R.; VAZOLLER, R. F. Comparison of hexamethyldisilazane and critical point drying treatments for SEM analysis of anaerobic biofilms and granular sludge. **Journal of Electron Microscopy**, v. 52, n. 4, p. 429-433, 2003.

ARAÚJO, N. C.; FERREIRA, T. C.; OLIVEIRA, S. J. C.; GONÇALVES, C. P. Avaliação do uso de efluente de casas de farinha como fertilizante foliar na cultura do milho (*Zea mays l.*). **Engenharia na Agricultura**, v. 20, n. 4, p. 340-349, 2012.

ARIMORO, F. O., IWEGBUE, C. M. AND ENEMUDO, B. O. Effects of Cassava effluent on benthic macroinvertebrate assemblages in a tropical stream in southern Nigeria. **Acta Zool. Lituanica**, v.18, p. 147-156, 2008.

ASTALS, S.; ESTEBAN-GUTIÉRREZ, T.; FERNÁNDEZ-ARÉVALO, T.; AYMERICH, E.; GRACÍA-HERAS, J. L.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic digestion of seven different sewage Sludge: A biodegradability and modelling study. **Water Research**, v. 47, p. 6033-6043, 2013.

PATRICK, A.; EGWUONWU, N. Quality assessment of the Cassava-milleffluent polluted eutric-tropofluvent soil. **Research Journal of Environmental Sciences**, v.5, p. 342-353, 2011.

AVANCINI, S.R.P.; FACCIN, G.L.; TRAMONTE, R.; ROVARIS, A.A.; PODESTA, R.; SOUZA, N.M.A.; AMANTE, E. R. Cassava starch fermentation wastewater: Characterization and preliminary toxicological studies. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, pp. 2273–2278, 2007.

BABA, Y.; TADA, C.; FUKUDA, Y.; NAKAI, Y. Improvement of methane production from waste paper by pretreatment with rumen fluid. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 94 – 99, 2013.

BANU, J. R.; KALLIAPAN, S.; BECK, D. High rate anaerobic treatment of Sago wastewater using HUASB with PUF as carrier. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 3, n. 1, 2006, p. 69-77.

BARANA, A. C. **Avaliação de Tratamento de Manipueira em Bioreatores Fase Acidogênica e Metanogênica**. Tese de Doutorado. Botucatu-SP: UNESP, 2000. 82p.

BARANA, A.C.; CEREDA, M.P. Cassava Wastewater (Manipueira) Treatment Using A Two-Phase Anaerobic Biogester. **Ciênc. e Tec. de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 1- 9, 2000.

BARRETO, M. T. L.; MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R.; DUARTE, A. DE S.; TAVARES, U. E. Desenvolvimento e acúmulo de macronutrientes em plantas de milho biofertilizadas com manipueira. **Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 5, 2014.

BNDES. **Bioetanol de cana-de-açúcar : energia para o desenvolvimento sustentável** / organização BNDES e CGEE. – Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p. Disponível em: <http://www.bioetanoldecana.org/pt/download/bioetanol.pdf>. Acesso em: 02 Jun. 2015.

BOK, F.A.M.; PLUGG C.M.; STAMS A.J.M. Interspecies electron transfer in methanogenic propionate degrading consortia, **Water Research**, v. 38, p.1368-1375, 2004.

BOONAPATCHAROEN, N.; MEEPIAN, K.; CHAIPRASERT, P.; TECHKARNJANARUK, S. Molecular of microbial population dynamics operations periods of anaerobic hybrid reactor treating cassava starch wastewater. **Microbial Ecology**, Bangkok, v. 54, p. 21-30, 2007.

BORGES, A. C.; PEREIRA P. A.; MATOS, A. T. Partida de um reator anaeróbio horizontal para tratamento de efluentes do processamento dos frutos do cafeiro. **Engenharia Agrícola**, v. 29, n.4, p.661-669, 2009.

BORJA, R.; SANCHEZ, E.; WEILAND, P. Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket(UASB) reactors. **Process Biochemistry**, v.31, n.5, p. 477-483, 1996.

BRAINER, M. S. C. P.; VIDAL, M. F.; FERREIRA, O. P.; NAHUF, M. A. R. Manejo florestal: uma possibilidade de parceria entre calcinadores e apicultores na chapada do Araripe (PE). **Informe Rural Etene**, Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil. Nº 07, Ano V – Maio 2011.

BUDIYONO, I N.; WIDIASA, S.; JOHARI AND SUNARSO. Influence of Inoculum Content on Performance of Anaerobic Reactors for Treating Cattle Manure using Rumen Fluid Inoculum. **Internat. J. of Eng. and Technology**, v. 1, n. 3, p. 109-116, 2009.

BUDIYONO, T.D.KUSWORO. Biogas Production From Cassava Starch Effluent Using Microalgae As Biostabilisator. **Internat. J. of Sci. and Eng**, v. 2, n. 1, p. 4-8, 2011.

CAGNON, J. R.; CEREDA, M. P.; PANTAROTTO, S. In Cd-rom. Série: **Cultura de tuberosas amiláceas latinoamericanas**. V.2 – Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas. Fundação Cargill. 2002.

CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC. B.; YENIGUN, O. Community changes during start-up in methanogenic bioreactors exposed to increasing levels of ammonia. **Environmental Technology**, v. 26, n. 1, p. 85–91, 2005.

CAMPOS, A. T.; RODRIGUES, E. E.; FRANZENER, G.; SUGUIY, M. M. T.; SYPERRECK, V. L. G. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal , v. 26, n. 1, p. 235-242, abr. 2006 .

CAPASSI, C. M.; COSTA, J. C.; CANTIL, M. E. S.; NAVARRO, R. S.; ROMERA, Y. F.; SUBTIL, E. L.; CHAGAS, R. K. Dimensionamento de um reator UASB para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. **InterfacEHS Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 8, n. 2, p.19-39, 2013.

CARBONE, S. R.; SILVA F. M. DA; TAVARES C. R. G.; DIAS FILHO B. P. Bacterial Population of a Two-Phase Anaerobic Digestion Process Treating Effluent of Cassava Starch Factory. **Environmental Technology**, v. 23, n. 5, p. 591-597, 2002.

CARDOSO, E.; CARDOSO, D.; CRISTIANO, M.; SILVA, L.; BACK, A. J.; BERNADIM, A. M.; PAULA, M. M. S. Use of manihot esculenta, crantz processing residue as biofertilizer in corn crops. **Research Journal of Agronomy**, v.3, p.1-8, 2009.

CARVALHO, F. M. de; SANTOS, A.; VIANA, A. E. S.; LOPES, S. C.; EGLER, P. G. Avaliação da atividade poluidora da manipueira na bacia do rio Santa Rita, em Vitória da Conquista, Bahia. In: XI Congresso Brasileiro da Mandioca. **Anais...** Campo Grande/MS: 2005, (CD-ROM).

CEREDA, M. P. Caracterização dos Subprodutos da Industrialização da Mandioca. In: Cereda, M. P. Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, 2002, (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas), 2002, v. 4, Cap.01, p. 13-37.

CHAIPRASERT, P.; SUVAJITTANONT, W.; SURARAKSA, B.; TANTICHAROEN, M.; BHUMIRATANA, S. Nylon fibers as supporting media in anaerobic hybrid reactors: its effects on system's performance and microbial distribution. **Water Research**, v. 37, p.4605-4612, 2003.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v.17, n.2, 105-110, 2009.

CHEN, Y; CHENG, J. J.; CREAMET, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHERNICARO, C. A. de L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Reatores anaeróbios.** 2. Ed. Belo horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2007. 380p.

COLIN, X.; FARINET, J.-L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v.98, p.1602-1607, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 21 jan. de 2015.

CONAB Companhia Nacional de Abastecimento. Perspectivas para a agropecuária / Companhia Nacional de Abastecimento – v.2 – Brasília: Conab, 2014- v. 1 Disponível em: <http://www.conab.gov.br> Anual ISSN: 2318-3241. 2015.

CORDEIRO, G. Q. **Tratamento de manipueira em reator anaeróbio compartimentado.** Dissertação de Mestrado. Botucatu-SP: Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita, 2006. 94p.

CORREIA, G. T.; DEL BIANCHII, V. L. Tratamento biológico de água resíduária da produção de farinha de mandioca utilizando reator anaeróbico compartimentado vertical (RACOV). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 29, n. 2, p. 159-166, 2008.

CREMONEZ, P. A.; FEIDEN, A.; SANTOS, R. F.; NADALETI, W. C.; ANTONELLI, J. Biodigestão anaeróbia no tratamento de águas resíduárias de feculárias, **Acta Iguazu**, v. 2, n. 2, p. 89-99, 2013.

DIAS, A. R. P.; KUCZMAN, O.; GOMES, S. D.; TAVARAES, M. H. F.; TORRES, D. G. B.; ALCÂNTARA, M. S. Stability evaluation for a manípula anaerobic reactor in function of volatile acidity and total alkalinity ratio and biogas production. In: Taller y simposio latinoamericano de digestión anaerobia, 9, Isla de Pascua. **Anais.. Isla de Pascua: Universidad de La Frontera**, p. 991-994, 2008.

DING, H.B.; WANG, J.Y. Responses of methanogenic reactor to different fractions of fermentative hydrogen production in a 2-phase anaerobic digestion system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 23, p. 6993 - 7005. 2008.

DÓSEA. R.R; MARCELLINI, P.S; SANTOS, A.A.; RAMOS, A.L.D.; LIMA, A.S. Qualidade microbiológica na obtenção da farinha e fécula da mandioca em unidades tradicionais e modelo. **Cienc. Rural** [on line]. Ahead of print, ISSN 0103-8478. 2009.

DUARTE, A. S.; SILVA, E. F. F.; ROLIM, M. M.; FERREIRA, R. F. A. L.; MALHEIROS, S. M. M.; ALBUQUERQUE, F. S. Uso de diferentes doses de manípula na cultura da alface em substituição à adubação mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, p.262– 267, 2012.

DUARTE, A. S.; ROLIM, M. M.; SILVA, E. F. DE F.; PEDROSA, E. M. R.; ALBUQUERQUE, F. S.; MAGALHÃES, A. G. Alterações dos atributos físicos e químicos de um Neossolo após aplicação de doses de manípula. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 9, p. 938-946, 2013.

DUBOIS, S.M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.L.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric methods for determination of sugar and related substance. **Analytical Chemistry**, v. 228, p. 13-21, 1956.

EBBS, S. Biological degradation of cyanide compounds. **Environmental Biotechnology**, v. 15, p. 231-236, 2004.

ELBESHISHY, E.; HAFEZ, H.; NAKHLA, G. Enhancement of biohydrogen producing using ultrasonication. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6184 - 6193, 2010.

ESSERS, A. J. A; BOSVELD, M.; VAN DER GRIFT RM, VORAGEN AGJ. Studies on the quantification of specific cyanogens in cassava products and introduction of a new chromogen. **Journal Sci Food Agric**, v. 63, p. 287-296, 1993.

FANG, H. H. P.; CHUI, H. K.; LI, Y. Y. Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules. **Water Science Technology**, v. 32, n. 8, p. 165-172, 1995.

FERRAZ, M. F.; BRUNI, A.; DEL BIANCHII, V. L. Performance of an Anaerobic baffled reactor (ABR) in treatment of cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 40, p. 48-53, 2009.

FERRY, J.G.; SMITH, P. H.; WOLFE, R. S. *Methanospirillum*, a new genus of methanogenic bacteria, and characterization of *Methanospirillum hungatei* sp. **International Journal of Systematic Bacteriology**, v. 24, p. 465-469, 1974.

FIALHO, J. F.; VIEIRA, E. A. **Mandioca no Cerrado: orientações técnicas**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011.

FLORÊNCIO, L.; PAVEL, J.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Effect of Cobalt on the Anaerobic Degradation of Methanol. **Journal Fermentation and Bioengineering**, v. 75, p. 368-374, 1993.

FORESTI E.; FLORÊNCIO L.; VAN HAANDEL A. C.; ZAIAT M.; CAVALCANTI P. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Campos J. R. (ed.), PROSAB, ABES, Rio de Janeiro – RJ, Brasil. 1999.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: TALLERY SEMINARIO LATINO AMERICANO TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE AGUAS RESIDUALES, 3., 1994, Montevidéu. **Anais...**Montevidéu: Universidade de La Republica, 1994. P. 97-110.

FORSTER-CARNEIRO, T.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. **Bioresouce Tecnhnology**, v. 99, n. 15, p. 6994-7002, 2008.

FRANKE-WHITTLE, I. H.; WALTER, A.; EBNER, C.; INSAM, H. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2080–2089, 2014.

FRIGO, E. P.; ALVES, J. H.; FRIGO, S. M.; ARAÚJO, C. H. C.; BASTOS, R. K. Biomassa residual rural proveniente de diferentes atividades agropecuárias brasileiras. **Energ. Agric.**, Botucatu, v. 30, n.1, p.21-26, 2015.

FUKUDA, W.M.G., SILVA, S.O., Porto, M. C. M. Catálogo da germoplasma de mandioca. Caracterização e avaliação de germoplasma de mandioca (*Manihot esculenta* Cranz). Editora Embrapa CNPMF. Cruz das Almas – BA. 1997. 161p.

GERARDI, M. H. **Wastewater Bacteria**. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2006. 255p.

GIJZEN, H. J.; BERNAL, B. M.; FERRER, H. Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment. **Water Research**, v. 34, n. 9, p. 2447-2454, 2000.

GOBERNA, M., GADERMAIER, M., GARCIA, C., WETT, B., INSAM, H. Adaptation of methanogenic communities to the cofermentation of cattle excreta and olive mill wastes at 37 °C and 55 °C. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 19, p. 6564–6571, 2010.

GOODE, J. R., MC MULLEN, J., WELLS, J. A., THOMAS, K. G., Cyanide and the environment: Barrick Gold Corporation's perspective, In: Proceedings of the International Symposium Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects, p. 257- 270, Louisiana, Feb. 2001.

GHIMIRE, A.; SEN, R.; ANNACHHATRE, A. P. Biosolid Management Options in Cassava Starch Industries of Thailand: Present Practice and Future Possibilities. **Procedia Chemistry**, v.14, p. 66 – 75, 2015.

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

GUIOT, S. R.; PAUSS, A. E.; COSTERTON, J. W. A structure model of the anaerobic granule consortium. **Water Science and Technology: water supply**, v. 25, n. 7, p. 1-10, 1992.

GUO, X.M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRERE, H.; STEYER, J. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. **Int J Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10660-10673, 2010.

GUPTA, M. **Enhancement of Biohydrogen Production from Co-Fermentation of Glucose, Starch, and Cellulose**. Master in Engineering Science. Ontario, Canada: University of Western Ontario, 2014. 120p.

HANSEN, T. L.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J. C.; MOSBAE, K.; H. e CHRISTENSEN, T.; Measurement of methane potentials of solid organic waste. **Waste Management**, v. 24, n. 4, p. 393 – 400, 2004.

HOOK, S. E.; WRIGHT, A-D. G.; McBRIDE, B. W. Methanogens: Methane Producers of the Rumen and Mitigation Strategies. **Archaea**, V. 2010. Article ID 945785, p. 11.

HU, Z. H.; YU, H. Q. Anaerobic digestion of cattail by rumen cultures. **Waste Management**, v. 26, p. 1222-1228, 2006.

INOUE, K.R.A.; SOUZA, C.F.; MATOS, A.T.; SANTOS, N.T.; ALVES, E.E.N. Características do solo submetido a tratamento com biofertilizantes obtidos na digestão da manipueira. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, Paraíba, v. 4, n. 2, p. 47-52, jun. 2010.

INOUE, K. R. A.; SOUZA, C. F.; MATOS, A. T.; SANTOS, N. T.; FERREIRA, W. P. M. Concentração de nutrientes em plantas de milho adubadas e biofertilizantes obtidos na digestão anaeróbia da manipueira. **Engenharia na Agricultura**, v.19, p.236-243, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Anuário estatístico do Brasil. 2014.** Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/20/aeb_2014.pdf. Acesso em: 08 mai. 2015.

IZONFUO, W-AL; BARIWENI; P.A.; GEORGE, D. M. C. Soil Contamination from Cassava Wastewater Discharges in a Rural Community in the Niger Delta, Nigeria. **J. Appl. Sci. Environ. Manage.**, v. 17, n.1, p. 105-110, 2013.

KAEWKANNETRA, P.; IMAI, T.; GARCIA-GARCIA, F. J.; CHIU T. Y. Cyanide removal from cassava mil Wastewater using *Azobacter vinelandii* TISTR 1094 with mixed microorganisms in activated Sludge treatment system. **J Hazard Mater**, v. 172, p.224-228, 2009.

KAMRA, D. N. Rumen microbial ecosystem. **Current Science**, v. 89, n. 1, 2005.

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; IRINI ANGELIDAKI, I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Applied Energy**, v. 87, p. 3779 – 3783, 2010.

KARAMAJ, A.; GOPAL, N. O.; VENKATACHALAM, P.; SAMPATHRAJAN, A. Biofuel production from tapioca starch industry wastewater using a hybrid anaerobic reactor. **Energy for Sustainable Development**, v. 10, n. 3, p. 73-77, 2006.

KARLSSON, T. KONRAD, O. LUMI, M.; SCHMEIR, N. P.; MAR DER, M.; CASARIL, E.C.; KOCH, F. F.; PEDROSO, A. G. Manual básico de biogás. Lajeado, RS: Ed. da Univates, 2014. 69p.

KOLESÁROVÁ, N.; HUTŇAN, M.; BODIK, I.; SPALKOVÁ, V. Utilization of biodiesel by-products for biogas production. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, Slovakia, 2011.

KUCZMAN, O.; TORRES, D. G. B.; DAMASCENO GOMES, S.; TAVARES, M. H. F.; ALCANTARA, M. S.. Tratamento anaeróbio de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v.3, p. 5-10, 2007.

KUCZMAN, O; GOMES S. D; TAVARES, M. H. F.; TORRES, D. G. B.; ALCÂNTARA, M. S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Eng. Agríc**, v. 31, n. 1, 2011.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Engenharia Agrícola**, v. 34, n. 6, p. 1270-1282, 2014.

KUMAR, S.; PUNIYA, A. K.; PUNIYA, M.; DAGAR, S. S.; SIROHI, S. K.; SINGH, K.; GRIFFITH, G. W. Factors affecting rumen methanogens and methane mitigation strategies. **World Journal Microbiol Biotechnol**, v. 25, p. 1557 – 1566, 2009.

KUNZLER, K. R.; GOMES, S. D.; PIANA, P. A., TORRES, D. G. B., VILAS BOAS, M. A., & Tavares, M. H. F.. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. **Eng. Agríc.**, v. 33, n. 4, p. 612-624, 2013.

LACERDA, I.C.A.; MIRANDA, R.L.; BORELLI, B.M.; NUNES, A.C.; NARDI, R.M.D.; LACHANCE, M. A.; ROSA, C.A. Lactic acid bacteria and yeasts associated with spontaneous fermentations during the production of sour cassava starch in Brazil. **International Journal of Food Microbiology**, v. 105, p. 213–219, 2005.

LAMAISON, F. C. **Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo.** Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009. 83p.

LAY, J. J., LI, Y. Y., NOIKE, T., ENDO, J., ISHIMOTO, S. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 493-500, 1997.

LEIFELD, V.; RIVAS, L. M. C. G.; BARANA, A. C. Comparação entre filtros biológicos anaeróbios para o tratamento de efluentes de abatedouro com diferentes sistemas de alimentação. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.1, p. 102-107, 2009.

LEITÃO, R.C.; SILVA-FILHO, J.A., SANDERS, W.; van HAANDEL, A. C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effect of operational conditions on the performance of UASB reactors for domestic wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 1-2, p. 299-305. 2005.

LEITÃO, R. C.; VIANA, M.B.; PINTO, G. A. S.; ALEXSANDRO VIANA FREITAS, A. V. F.; SANTAELLA, S. T. Produção de Biogás a Partir do Glicerol Oriundo do Biodiesel. **Comunicado Técnico 180**. ISSN 1679-6535, Dezembro, Fortaleza, CE, 2011.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Variabilidade de uso da manipueira como substrato de processo biológico. I: Caracterização do substrato armazenado a temperatura ambiente. **Revista Brasileira de Mandioca**. Cruz das Almas, v. 15, n.1, p. 7-14, 1996.

LETTINGA, G.; HULSHOF, POL LW; ZEEMAN, G. Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic Wastewater treatment. **Lecture Notes**. Wageningen Agriculture University, ed January 1996.

LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v.19, n.9, p.363-370, 2001.

LETTINGA, G., ROERSMA, R., GRIN, P. Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperatures using a granular bed UASB reactor. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 25, 1710-1723, 1983.

LEW, B.; TARRE, S.; BELAVSKI, M.; GREEN, M. UASB reactor for domestic wastewater treatment at low temperatures: a comparison between a classical UASB and Hybrid UASB-filter reactor. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 11-12, p. 295-301. 2004.

LIED, E. D. **Tratamento De Efluente Industrial de Fecularia Utilizando Macrófita Aquática *Eichhornia Crassipes* e Coagulante Natural.** Dissertação de Mestrado. Toledo – PR: UNIOESTE, 2012. 131p.

LIMONS, R. S. **Avaliação do potencial de utilização de macrófitas aquática seca *Salvinia sp* no tratamento de efluentes de fecularia.** Dissertação de Mestrado. Toledo-PR: UNIOESTE, 2008. 101p.

LINARDI, V.R. 1998. Degradação biológica de cianetos: a importância do desenvolvimento de tecnologia para obtenção de um tratamento biológico. **Revista de Biotecnologia**, v.1, n.4, p. 44-45, 1998.

LOHAN, S. K.; DIXIT, J.; KUMAR, R.; PANDEY, Y.; KHAN, J.; ISHAQ, M.; MODASIR, S.; KUMAR, D. Biogas: A boon for sustainable energy development in India's cold climate. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 95 – 101, 2015.

LORENA, V. **Análise multivariada da teoria à prática**. Especialização. Santa Maria-MS: 2005, 215p.

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q. Enhanced treatment efficiency of an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) for cassava stillage with high solids content. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 107, n. 6, p. 641–645, 2009.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; WANGA, W.; ZHOU, Q. Exploring optimal conditions for thermophilic fermentative hydrogen production from cassava stillage. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6161-6169, 2010.

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q.; ANGELIDAKI, I. Enhancement of bioenergy production from organic wastes by two-stage anaerobic hydrogen and methane production process. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8700-8706, 2011.

MAGALHÃES, G. C.; VIANA, A. E. S.; PONTE C. M. A.; CARDOSO, A. D.; CARDOSO JÚNIOR, N.S.; GUIMARÃES D.G.; ANJOS, D.N.; FERNANDES, E. T.; FOGAÇA J. J. N. S. Teor de Ácido Cianídrico de Cinco Variedades de Mandioca em Diferentes Épocas de Colheita. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA. Botucatu-SP. **Anais do XIII Congresso Brasileiro de Mandioca**. Botucatu-SP, 2009.

MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M. M.; DUARTE, A. S.; TAVARES, U. E.; PINHEIRO, L. C.; LEITÃO, D. A. H. S. Reutilização da água residuária de casa de farinha em substituição à adubação mineral: efeitos no solo e na planta. **Revista EDUCAmazônia**, v. X, n. 1, p. 93-108, 2013.

MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M. M.; DUARTE, A. S.; NETO, E. B.; TABOSA, J. N.; PEDROSA, E. M. R. Desenvolvimento inicial do milho submetido à adubação com manipueira. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 7, p. 675-681, 2014.

MAHMOUD, N. High strength sewage treatment in a UASB reactor and an integrated UASB-digester system. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7531–7538, 2008.

MAHMOOD, Q.; SHAH, F. A. Potential of Biogas Technology Using Different Biomasses in Developing Countries. **A scientific journal of COMSATS – SCIENCE VISION**, v.20, n.1, 2014.

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

MARINI, F. S.; MARINHO, C. S. Adubação complementar para a mexeriqueira ‘Rio’ em sistema de cultivo orgânico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 562-568, 2011.

MARTINEZ-CRUZ, K.; SEPULVEDA-JAUREGUI, A.; ESCOBAR-OROZCO, N.; THALASSO, F. Methanogenic activity tests by Infrared Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy. **Journal of Microbiological Methods**, v. 91, n.1, p. 89-92. 2012.

MARQUES, M. C. **Atributos do solo, qualidade do lixiviado e crescimento de plantas de milho sob aplicação de água resíduária da mandioca**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFRPE, 2009. 92p.

McCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals. **Public Works – Parts 1, 2, 3 and 4**. v. 95, n. 9, p. 107-112. 1964.

MÉLO, R.F.; FERREIRA, P.A.; RUIZ, H.A.; MATOS, A.T.; OLIVEIRA, L.B.O. Alterações físicas e químicas em três solos tratados com água resíduária de mandioca. **Revista Irriga**, v.10, p.383-392, 2005.

MELO, J. M. M. **Agroindústria da mandioca: Mapeamento de resíduos e consumo de recursos naturais na produção de farinha de mesa**. Monografia, Juazeiro-BA: Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, 2014. 63p.

METCALF; EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4ed. New York: McGraw-Hill, 1771 p. 2003.

MKUMBIRA, J.; CHIWONA-KARLTUN, L.; LANGERCRANTZ, U.; MAHUNGU, N.M; SAKA, J.; MHONE, A.; BOKANGA, M.; BRIMER, L.; GULLBERG, U.; ROSLING, H. Classification of cassava into “bitter” and “cool” in Malawi: From farmers’ perception to characterization by molecular markers. **Euphytica**, v. 132, p. 7-22, 2003.

MODESTO JÚNIOR, M. S.; ALVES, R. N. B. Minha farinheira, meu grande negócio. **Ver a Ciência**, n. 4, p. 44-49, 2013.

MOITA NETO, J.M. & MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Revista Química Nova**, v. 21, n. 4, 1998.

MU Y; YU HQ. Biological hydrogen production in a UASB reactor with granules I: physicochemical characteristics of hydrogen-producing granules. **Biotechnol Bioen**, v. 94 n. 5, p.980-987, 2006.

MU Y.; YU H.K.; WANG, G. The Role of pH in the Fermentative H₂ Production from an Acidogenica Granule-Basead Reactor. **Chemosphere**, v. 64, p. 350-358, 2006.

MUSSATI, M.; THOMPSON, C.; FUENTES, M.; AGUIRRE, P.; SCENNA, N. Characteristics of a methanogenic biofilm on sand particles in a fluidized bed reactor. **Latin American Applied Research**, v. 35, n. 4, p. 265-272, 2005.

MSHANDETE, A. M.; PARAWIRA, W. Biogas technology research in selected sub-Saharan African countries – A review. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 2, p. 116-125, , 2009.

NASKEO ENVIRONMENT. **Biogas composition**, 2009. Disponível em: http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html. Acesso em: 20 jun. 2015.

NASR, M.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S.; SUZUKI, M. Biological hydrogen production from starch wastewater using a novel Up-flow Anaerobic Staged reactor. **Bioresources Technology**, v. 8, n. 4, p. 4951-4968, 2013.

NASU, E. G. C.; PIRES, E.; FERMENTINI, H. N.; FURLANETTO, C. Efeito de manipueira sobre *Meloidogyne incognita* em ensaios in vitro e em tomateiros em casa de vegetação . **Tropical Plants Pathology**, v.35, p.32-36, 2010.

NEVES, L.; RIBEIRO, R.; OLIVEIRA R.; ALVES, M. M. Enhancement of methane production from barley waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 599-603, 2006.

NEVES, O. S. C.; SOUZA, A. S.; COSTA, M. A.; SOUSA, L. A.; VIANA, A. L.S.; NEVES, V. B. F. Persistência do cianeto e estabilização do pH em manipueira. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v.8, n. 1, p. 1274-1284, 2014.

NIGAM, P. S.; PANDEY, A. Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation. Library of Congress Control Number: 2009920465. **Utilisation of Agro-Residues**. 2009.

NUCHDANG, S.; PHALAKORNKULE, C. Anaerobic digestion of glycerol and codigestion of glycerol and pig manure. **Journal of Environmental Management**, v. 101, p. 164–172, 2012.

NUNES, A.C.D.; AMORIM, M.C.C; REIS,S.R.; TORRES, P.T.T.; BARBOSA, P. S.; SOUZA, R.M.A. Determinação de AGV pelos métodos Kapp, Dillalo e Dillalo modificado em amostras de efluente de casas de farinha. In: Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, IV, 2015, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: SBERA, 2015. CD ROM.

OGUNDOLA, A. F.; LIASU, M.O. Herbicidal effects of effluent from processed cassava on growth performances of *Chromolaena odorata* weeds population. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 6, p. 685 – 690, 2008.

OHIMAIN, E. I.; SILAS-OLU, D. I.; ZIPAMOH, J. T. Biowastes generation by small scale cassava processing centres in Wilberforce Island, Bayelsa State, Nigeria. **Greener Journal of Environmental Management an Public Safety**, v. 2, n.1, p. 51-59, 2013.

OKUNADE, D. A.; ADEKALU, K. O. Physicochemical analysis of contaminated water resources due to cassava waste water effluent disposal. **European international journal of science and technology**, v. 2, n. 6, p. 75-84, 2013.

OLIVEIRA, R. A. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura**. Tese de Doutorado. São Carlos, SP: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997. 359p.

OLIVER, A. de P. M; SOUZA NETO, A.A.; QUADROS, G. D.; VALLADARES, E. R.. **Manual de Treinamento em biodigestão.** Agência dos Estados Unidos para o Desenvolvimento Internacional (USAID). 2008.

OLUWOLE, O. S. A.; ONABU, A. O.; MTUNDA, K.; MLINGI, N. Characterization of cassava (*Manihot esculenta Crantz*) varieties in Nigeria and Tanzania, and farmers' perception of toxicity of cassava. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p.559-567, 2007.

OMOTOSHO, O. A.; SANGODOYIN, A. Y. Production and utilization of cassava peel activated carbon in treatment of effluent from cassava processing industry. **Water practice and technology**, v. 8, n. 12, p. 215-224, 2013.

OSUNBITAN, J. A. Suitability of Runoff water quality for Irrigation from a plot treated with cassava effluents. **J. Environ. Hydrol.**, v. 17, n.18, 2009.

PAIXÃO, M. A.; TAVARES, C. R. G.; BERGAMASCO, R.; BONIFACIO A. L. E.; COSTA, R. T. Anaerobic digestion from residue of industrial cassava industrialization with acidogenic and methanogenic physical separation phases. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 84-86, n. 1-9, p. 809-819, 2000.

PANICHNUMSIN, P.; NOPHARATANA, A.; AHRING, B.; CHAIKRASERT, P. Enhanced Biomethanation in Co-Digestion of Cassava Pulp and Pig Manure Using a Two-Phase Anaerobic System. **Journal of Sustainable Energy e Environment**, v. 3, p. 73-79, 2012.

PASTORE, N. S.; HASAN, S. D. M; ZEMPULSKI, D. A. Produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger*: avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e de concentração de sacarose. **ENGEVISTA**, v. 13, n. 3. p. 149-159, 2011.

PAULO, P. L.; NOVAES, A. T. C.; OBREGÃO, L. D. S.; BONCZ, M. A. Anaerobic digestion of cassava Wastewater pre-treated by fungi. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, v. 169, p. 2457 – 2466, 2013.

PEREIRA, L. E.; CAMPOS, C. M. M.; MOTERANI, F. Efeitos do pH, acidez e alcalinidade na microbiota de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando efluentes de suinocultura. **Revista Ambiente & Água**, v. 4, n. 3, 2009.

PESSUTI, C. A. A.; HERMES, E.; ZENATTI, D. C.; SILVA, R. P. Remoção de sólidos e produção de metano na digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.4, p. 110- 116, 2015.

PINTO, P. H. M.; CABELLO C. Tratamento de manueira de fecularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação. **Revista Energia na Agricultura**. Botucatu, v. 26, n.3, p.127-140, 2011.

POMPERMAYER, R. S.; PAULA JR, D. R. Estimativa do potencial brasileiro de produção de biogás através da biodigestão da vinhaça e comparação com outros energéticos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Proceedings online...** Disponível em:

http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200055&lng=pt&nm=abn. Acesso em: 10 Jun. 2014.

PONTES, P. P. Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2003. 198p.

POULSEN, M.; JENSEN, B. B.; ENGBERG R. M. The effect of pectin, corn and wheat starch, inulin and pH on in vitro production of methane, short chain fatty acids and on the microbial community composition in rumen fluid. **Anaerobe**, v. 18, p. 83-90, 2012.

PUEBLA, Y. G.; PÉREZ, S. R.; VARONA, Y. C.; HERNÁNDEZ, J. J.; GIRÓN, V. S. Two-phase anaerobic digestion of coffee wet wastewater: Effect of recycle on anaerobic process performance **Rev Cie Téc Agr**, v. 23, n. 1, 2014.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, I. D.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 632–641 2013.

RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Aerobic digestion of starch wastewater in a fluidized bed bioreactor with low density biomass support. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 82-86, 2007.

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

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. de M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 12, n. 3, p. 240-246. 2007.

REBOUÇAS, C. S.; FREITAS, A. G. B.; BERY, C. C. S.; SILVA, I. P.; OLIVEIRA JÚNIOR, A. M.; SILVA, G. F. Utilização de um sistema para a redução do ácido cianídrico presente na manipueira utilizando energia solar. **Revista GEINTEC**, v. 5, n. 1, p.1809-1819. 2015.

RINCÓN, B.; BORJA, R.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. Kinetic study of the methanogenic step of a two-stage Anaerobic digestion process treating olive oil solid residue. **Chemical Engineering Journal**, v.160, p. 215-219, 2010.

ROSA, P. R. F. Produção de hidrogênio e etanol através da fermentação acidogênica de águas residuárias agroindustriais em reator anaeróbio de leito fluidizado. Tese de Doutorado. São Carlos, SP: UFSC, 2014. 165p.

SANT'ANNA Jr., G L. Tratamento Biológico de efluentes: Fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro. Editora Interciênciam, 2010. 418p.

SANTOS, A. Usos e impactos ambientais causados pela manipueira na microrregião sudoeste da Bahia-Brasil. Problemas Sociales y Regionales em América Latina, **Estudio de Casos. Universidade de Barcelona**, Espanha, 2008.

SANTOS, A. **Avaliação ambiental estratégica aplicada á cadeia produtiva da mandioca na Microrregião Sudoeste da Bahia.** Tese Doutorado. Barcelona, Espanha, 2013. 639p.

SANTOS, M.B. dos; MIRANDA, R.M.B. de; DE PAULA, L.G.A.; TOLEDO, A.R.C.; CEZAR, V.R.S. Avaliação da produção de biogás e redução de DBO através do tratamento de manipueira em reator UASB. **V CONNEPI**, Ciências Agrárias. 2010.

SARAIVA, F. Z; SAMPAIO, S. C.; SILVESTRE, M. G.; QUEIRO, M. M. F. de; NOBREGA, L. H. P.; GOMES, B. M. Uso de manipueira no desenvolvimento vegetativo do milho em ambiente protegido. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, p.30-36, 2007.

SEN, B.; SUTTAR, R. R. Mesophilic fermentative hydrogen production from sago starch-processing wastewater using enriched mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15588-15597, 2012.

SENA, M. M; POPPI, R. J; FRIGHETTO, R. T. S; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v. 23, p. 547-556, 2000.

SETYAWATY, R.; KATYAMA-HIRAYAMA, K.; KANEKO, H.; HIRAYAMA, K. Current Tapioca Starch Wastewater (TSW) Management in Indonesia. **World Applied Sciences Journal**, v. 14, n. 5, p. 658-665, 2011.

SHAH, F. A.; MAHMOOD, Q.; SHAH, M. M.; PERVEZ, A.; ASAD, S. A. Microbial Ecology of Anaerobic Digesters: The Key Players of Anaerobiosis. **The Scientific World Journal**, V.2014, Article ID 183752, 21p., 2014.

SHANMUGAM, A. S.; AKUNNA, J. C. Comparing the performance of UASB and GRABBR treating low strength wastewaters. **Water Science & Technology**, v. 58, n.1, p. 225-232, 2008.

SILVA, F. F. da; BERTONHA, A.; FREITAS, P. S. L.; MUNIZ, A. S.; REZENDE, R.; GONÇALVES, A. C.A.; LABEGALINI, L.; NETO, V. S. C. Desdobramento do amido em glicose para identificar água residuária de indústria de mandioca no perfil do solo. **Acta Sci. Agron.**, v. 27, n. 3, p. 507-511, 2005.

SILVA, J. L. **Desempenho do Reator Anaeróbio Horizontal com Chicanas no tratamento da manipueira em fases separadas e estabilização do pH com conchas de sururu.** Dissertação de Mestrado. Maceió, AL: UFAL, 2009. 99p.

SILVA, J. F.; CAMPOS, C. M. M.; PEREIRA, E. L.; SILVA, V. G. Avaliação microscópica da endogenia microbiana em reatores UASB concêntricos, tratando água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro por via úmida. **Acta Scientiarum. Technology Maringá**, v. 33, n. 2, p. 129-135, 2011.

SILVA JÚNIOR, J. J.; COELHO, E. F.; SANTA'ANA, A. V.; SANTANA JÚNIOR, E. B.; PAMPONET, A. J. M. Uso da manipueira na bananeira 'Terra Maranhão' e seus efeitos no solo e na produtividade. **Irriga**, v.17, p.353-363, 2012.

SOUTO, T. F. S.; AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. **Biodegradation**, v. 21, n.3, p. 411-24. 2010.

SOUZA, W. de J. **Resíduos: conceitos e definições para manejo, tratamento e destinação.** Piracicaba, 2012. 272p.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology and Odor/Corrosion Control.** Vanderbit University, Archae Press, USA, Nasville, 2008, 585p.

SPONZA, D. T.; CIGAL, C. Relationships between anaerobic consortia and removal efficiencies in an UASB reactor degrading 2,4 dichlorophenol (DCP). **Journal of Environmental Management**, v. 87, p.177–192, 2008.

SUHARTINI, S.; HIDAYAT, N.; ROSALINA, E. Influence of powdered *Moringa oleifera* seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch wastewater. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 2; n. 12, 2103.

SUN, L.; WAN, S.; YU, Z.; WANG, Y.; WANG, S. Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 280 – 288, 2012.

SUNARSO, S.; JOHARI, I N.; WIDIASA AND BUDIYONO. The Effect of Feed to Inoculums Ratio on Biogas Production Rate from Cattle Manure Using Rumen Fluid as Inoculums. **International Journal of Waste Resources**, v. 2, n. 1, p.1- 4, 2012.

SUZUKI, A. B. P.; FEIDEN, A.; FERNANDES, D. M.; MARTINS, G. I.; FARIA, R. A. P. Utilização de manipueira juntamente com sólidos da cama de aviário em bioreatores para geração de biogás. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 8, n. 3, p. 809-820, 2012.

TÄHTI, H.; KAPARAJU, P.; RINTALA, J. Hydrogen and methane production in extreme thermophilic conditions in two-stage (Upflow Anaerobic Sludge bed) UASB reactor system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4997-5002, 2013.

TEIXEIRA, A. R.; CHERNICHARO, C. A. de L.; AQUINO, S. F. Influência da redução do tamanho de partículas na taxa de hidrólise de esgoto bruto doméstico. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 13, n. 4, p. 405-415, 2008.

THANWISED, P.; WIROJANAGUD, W.; REUNGSANG, A. Effect of hydraulic retention time on hydrogen production and chemical oxygen demand removal from tapioca wastewater using anaerobic mixed cultures in anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15503-15510, 2012.

TONETTI, A. L.; CORAUCCI FILHO, B.; GUIMARÃES. J. R.; CRUZ, L. M. O.; NAKAMURA, M. S. Avaliação da partida e operação de filtros anaeróbios tendo bambu como material de recheio. **Eng. Sanit. Ambiental**, v.16, n.1, 2011.

TORRES, P.; PÉREZ, A.; CAJIGAS, A.A.; OTERO, A.M.; GONZÁLEZ, M. Evaluación de diferentes alcalinizantes en el tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente

acidificables. Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTION ANAEROBIA, 8, 2005, Punta del Este: Uruguay. **Anais...** Punta del Este, IWA. p. 571-575, 2005.

UBALUA, A.O. Cassava wastes: treatment options and value addition alternatives. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 18, p. 2065-2073, 2007.

VALLE, T. L.; CARVALHO, C. R. L.; RAMOS, M. T. B.; MÜHLEN, G. S.; VILLELA, O. V. Conteúdo cianogênico em progêneres de mandioca originadas do cruzamento de variedades mansas e bravas. **Bragantia**, v. 63, n. 02, p. 221-226, 2004.

VAN HAANDEL, A. O.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 1994. 239p.

VIGNERON, V.; BUREAU, C.; BERNET, N.; BOUCHEZ; T. Effect of ammonia on the methanogenic diversity and activity in simulated MSW bioreactor landfills. Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, Margherita di Pula, Cagliari. **Proceedings...Sardinia**, October 1-5, 2007.

VON SPERLING M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3^a ed. Belo Horizonte, 2005. 452 p.

VRIEZE, J.; HENNEBEL, T.; BOON, N.; VERSTRAEDE, W. Methanosarcina: The rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 1-9, 2012.

WAGNER, J., AKABOCI, T. R. V., GUIMARÃES, L. B., DERLON, N. L., COSTA, R. H. R. Nitrogen removal by aerobic granules grown on domestic wastewater. In: IWA World Water Congress, Lisboa, Portugal. **Anais** 2014.

WANG, J.; WAN, W. Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2934-2941, 2008.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, J.; MENG, L. Effects of volatile fatty acids concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. **Biomass Bioenergy**, v. 33, p. 848-853, 2009.

WATTHIER, E. **Digestão anaeróbia de água residuária de fecularia em reatores de leito fixo utilizando meio suporte de anéis de bambu e de PVC**. Dissertação de Mestrado. Cascavel, PR: UNIOESTE , 2011. 74p.

WEI, J.; LIU, ZUO-TAO; ZHANG, X. Biohydrogen production starch wastewater and application in fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 2949-2952, 2010.

WESTERHOLM, M.; DOLFING, J.; SHERRY, A.; GRAY, N. D.; HEAD, M. I.; SCHNÜRER, A. Quantification of syntrophic acetate-oxidizing microbial communities in biogas processes. **Environmental Microbiology Reports**, v. 3, n. 4, p.500–505, 2011.

- WESTERHOLM, M.; HANSSON, M; SCHNÜRER, A. Improved biogas production from whole stillage by co-digestion with cattle manure. **Bioresource Technology**, v.114, p. 314–319, 2012.
- WIJEKOON, K. C.; VISVANATHAN, C.; ABEYNAYAKA, A. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource technology**, v.102, n. 9, p. 5353–5360, 2011.
- WOSIACKI, G. CEREDA, M. P. Valorização de resíduos do processamento da mandioca. **Publicatio UEPG. Exact and Soil Sciences, Agrarian S. and Egineering**, Ponta Grossa, v. 8, p. 27-43, 2002.
- ZEMPULSKI, D. A.; VILAR, K. A. P.; LAMPA, L. D. M.; PERTENEL, J.; CARDOSO, C. O.; FIORESE, M. L.; HASAN, S. D. M. Produção de ácidos graxos voláteis por fermentação anaeróbia de manipueira e de permeado de soro de queijo. **ENGEVISTA**, v. 16, n. 4, p. 431-447, 2014.
- ZHANG, Q.; ZHU, X.; KONG, L.; YUAN, G.; ZHAI, Z.; LIU, H.; GUO, X. Comparative assessment of the methanogenic steps of single and two-stage processes without or with a previous hydrolysis of cassava distillate. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 1- 6, 2013.
- ZHEN, H. H.; YU, H. Q.. Anaerobic digestion of cattail by rumen cultures. **Waste Management**, v. 26, p. 1222-1228, 2006.
- ZIEMIŃSKI, K.; FRAC, M. Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and Microorganisms. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n.18, pp. 4127-4139, 2012.
- YUE, Z. B.; WANG, J.; LIU, X. M.; YU, H. Q. Comparison of rumen microorganism and digester sludge dominated anaerobic digestion processes for aquatic plants. **Renewable Energy**, v. 46, p. 255-258, 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Médias e erro padrão de valores de pH, AT, AGV e cianeto total*.

Amostras	T (°C)	pH	AT (g L ⁻¹)	AGV (g H Ac L ⁻¹)	Cianeto Total (g L ⁻¹)
A	30,1	5,74 ± 0,04	0,071 ± 0,015	0,407 ± 0,002	0,043 ± 0,00
B	29,0	5,77 ± 0,03	0,087 ± 0,001	0,604 ± 0,007	0,048 ± 0,001
C	25,8	5,43 ± 0,01	0,089 ± 0,001	0,125 ± 0,007	0,141 ± 0,010
D	30,8	4,63 ± 0,01	0,085 ± 0,008	0,346 ± 0,003	0,134 ± 0,010
E	28,6	4,40 ± 0,01	0,056 ± 0,007	0,673 ± 0,004	0,100 ± 0,010
F	30,2	4,55 ± 0,01	0,065 ± 0,010	0,163 ± 0,006	0,085 ± 0,010
G	25,0	4,95 ± 0,02	0,067 ± 0,008	0,478 ± 0,010	0,073 ± 0,008
H	31,4	4,94 ± 0,03	0,098 ± 0,004	0,267 ± 0,004	0,101 ± 0,016
I	34,4	4,39 ± 0,01	0,086 ± 0,008	0,323 ± 0,003	0,100 ± 0,010
J	26,6	5,88 ± 0,01	0,029 ± 0,005	0,134 ± 0,003	0,084 ± 0,010
K	27,0	5,93 ± 0,07	0,038 ± 0,004	0,106 ± 0,002	0,086 ± 0,010
L	28,1	5,99 ± 0,01	0,064 ± 0,008	0,162 ± 0,001	0,100 ± 0,010
M	24,1	4,60 ± 0,03	0,106 ± 0,001	0,432 ± 0,005	0,355 ± 0,010
N	27,0	5,04 ± 0,06	0,053 ± 0,001	0,329 ± 0,003	0,134 ± 0,014
O	26,0	5,34 ± 0,01	0,045 ± 0,015	0,416 ± 0,007	0,154 ± 0,010
P	24,7	5,26 ± 0,09	0,093 ± 0,001	0,278 ± 0,005	0,187 ± 0,018
Q	27,0	6,23 ± 0,06	0,084 ± 0,008	0,114 ± 0,006	0,267 ± 0,010
R	22,4	5,60 ± 0,01	0,093 ± 0,009	0,228 ± 0,002	0,234 ± 0,010
S	21,6	5,40 ± 0,05	0,082 ± 0,008	0,194 ± 0,001	0,032 ± 0,009
T	24,0	4,70 ± 0,07	0,092 ± 0,008	0,108 ± 0,007	0,038 ± 0,008
U	23,3	4,90 ± 0,08	0,090 ± 0,010	0,583 ± 0,010	0,041 ± 0,008
V	24,0	5,71 ± 0,03	0,063 ± 0,008	0,426 ± 0,010	0,029 ± 0,011
X	21,3	4,71 ± 0,02	0,110 ± 0,04	0,830 ± 0,004	0,130 ± 0,025
Z	21,0	5,20 ± 0,01	0,102 ± 0,05	0,347 ± 0,010	0,154 ± 0,020
W	24,0	5,72 ± 0,01	0,053 ± 0,05	0,472 ± 0,010	0,052 ± 0,001
Y	24,0	5,87 ± 0,03	0,078 ± 0,04	0,386 ± 0,010	0,046 ± 0,001
Mínimo	21,3	6,23	0,029	0,106	0,029
Máximo	34,4	4,39	0,110	0,830	0,355

*Análises das amostras realizadas em triplicatas.

APÊNDICE B – Médias e erro padrão de valores do DQO, DBO₅ e DQO/DBO₅*

Amostras	DQO	DBO	DQO/DBO ₅
	----- g L ⁻¹ -----		
A	43,07 ± 0,20	15,50 ± 0,03	2,78
B	37,43 ± 0,13	31,62 ± 0,01	1,18
C	27,41 ± 0,30	17,83 ± 0,03	1,54
D	168,47 ± 0,20	41,30 ± 0,04	4,08
E	191,80 ± 0,26	10,69 ± 0,02	1,90
F	188,47 ± 0,30	34,41 ± 0,06	5,48
G	40,36 ± 0,04	22,77 ± 0,05	1,77
H	38,24 ± 0,05	31,45 ± 0,053	1,22
I	105,13 ± 0,02	60,98 ± 0,035	1,72
J	62,69 ± 0,04	12,65 ± 0,01	4,96
K	101,38 ± 0,025	63,08 ± 0,02	1,61
L	114,72 ± 0,03	24,03 ± 0,01	4,77
M	24,07 ± 0,03	19,26 ± 0,03	1,25
N	74,72 ± 0,02	38,12 ± 0,01	1,96
O	69,01 ± 0,02	52,78 ± 0,02	1,31
P	73,05 ± 0,02	48,45 ± 0,02	1,51
Q	118,47 ± 0,05	76,50 ± 0,07	1,55
R	63,05 ± 0,03	32,79 ± 0,02	1,92
S	83,82 ± 0,04	48,00 ± 0,05	1,75
T	84,93 ± 0,04	19,43 ± 0,04	4,37
U	103,42 ± 0,03	48,00 ± 0,02	2,15
V	51,22 ± 0,03	38,67 ± 0,01	1,32
X	89,05 ± 0,03	30,66 ± 0,01	2,90
Z	82,86 ± 0,06	39,00 ± 0,03	2,12
W	103,42 ± 0,02	57,34 ± 0,02	1,80
Y	42,13 ± 0,054	37,84 ± 0,01	1,11
Mínimo	24,05	12,65	1,11
Máximo	191,80	76,50	5,48

*Análises das amostras realizadas em triplicatas.

APÊNDICE C - Composição dos SSed, ST, STV, STF e STV/ST.

Amostras	SSed (mL L ⁻¹)	ST	STV g L ⁻¹	STF	STV/ST
A	2,0	83,70 ± 0,20	70,27 ± 1,37	13,43 ± 1,12	0,84
B	1,5	82,25 ± 0,32	69,46 ± 0,52	12,79 ± 3,26	0,84
C	1,5	63,40 ± 1,21	51,98 ± 4,36	11,42 ± 3,02	0,82
D	2,0	74,26 ± 0,28	65,43 ± 2,74	8,83 ± 1,47	0,88
E	2,0	76,03 ± 0,33	70,37 ± 1,03	5,66 ± 2,84	0,93
F	1,5	70,42 ± 0,54	62,06 ± 2,14	8,36 ± 2,02	0,88
G	3,0	19,92 ± 1,42	18,34 ± 1,08	1,58 ± 2,04	0,92
H	3,5	80,26 ± 1,22	73,09 ± 1,15	7,17 ± 1,21	0,91
I	2,0	72,59 ± 2,05	66,62 ± 1,05	5,97 ± 1,09	0,92
J	2,0	61,76 ± 3,12	53,77 ± 2,45	7,99 ± 1,21	0,87
K	2,5	32,82 ± 1,85	25,12 ± 0,66	7,70 ± 1,67	0,77
L	2,0	69,55 ± 2,33	52,01 ± 3,61	17,55 ± 2,31	0,75
M	1,5	43,57 ± 0,51	34,87 ± 2,04	8,69 ± 2,03	0,80
N	1,5	60,55 ± 1,37	59,30 ± 1,88	1,25 ± 0,89	0,98
O	3,0	71,51 ± 1,07	62,83 ± 1,18	8,68 ± 1,34	0,88
P	3,5	62,85 ± 5,49	44,58 ± 2,05	18,27 ± 0,59	0,71
Q	2,5	64,58 ± 1,92	42,21 ± 1,20	22,37 ± 1,56	0,65
R	1,5	39,84 ± 0,89	23,54 ± 3,47	16,30 ± 1,11	0,59
S	1,5	86,82 ± 2,26	80,37 ± 5,03	6,45 ± 1,15	0,93
T	1,5	59,42 ± 0,68	52,06 ± 2,47	7,36 ± 1,09	0,88
U	2,0	30,92 ± 0,63	28,34 ± 1,69	2,58 ± 0,62	0,92
V	3,0	47,26 ± 3,81	43,09 ± 2,33	4,17 ± 1,33	0,91
X	3,0	70,76 ± 1,73	63,77 ± 1,65	6,99 ± 1,46	0,90
Z	2,5	33,40 ± 1,25	25,86 ± 1,29	7,54 ± 1,99	0,77
W	3,5	69,88 ± 0,94	52,67 ± 1,18	17,21 ± 2,40	0,75
Y	2,0	58,26 ± 2,59	46,76 ± 0,37	11,50 ± 1,35	0,80
Mínimo	1,5	19,92	18,34	1,25	0,65
Máximo	3,5	86,82	80,37	22,37	0,98

*Análises das amostras realizadas em triplicatas.

APÊNDICE D - Autovalores, proporção individual e acumulada da variação dos dados através da análise dos componentes principais.

Componentes principais (CP)	Proporção individual (%)	Proporção acumulada (%)
1	22,75	22,75
2	18,36	31,11
3	15,54	46,65
4	13,94	60,59

APÊNDICE E - Resultados dos loadings para análise de componentes principais utilizando variáveis de caracterização físico-química da manipueira de 17 casas de farinha.

Variáveis	CP1 (22,75%)	CP2 (18,36%)	CP3 (15,54%)	CP4 (13,94%)
DQO	0,084058	-0,382799	-0,364457	-0,817134
DBO	-0,532528	0,123180	0,332990	-0,601320
ST	-0,387712	-0,685713	-0,33645	0,128741
pH	-0,250668	0,657341	-0,294335	0,130584
CN	0,072930	0,163653	0,788831	-0,254232
P	-0,866550	-0,039127	-0,176693	-0,011319
Alcalinidade	-0,220495	-0,536258	0,416301	0,169604
AGV	0,546961	-0,496125	0,157697	0,114497
N	-0,635877	-0,162272	0,322238	0,291893

**APÊNDICE F – Tabela ANOVA para dados de decaimento da DQO
no teste da degradabilidade natural, fase I da pesquisa.**

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	63.20667	21.06889	1203.9365 **
Resíduo	8	0.14000	0.01750	
Total	11	63.34667		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	1.10000	d
2	2.16667	c
3	4.13333	b
4	7.13333	a

dms = 0.34598

MG = 3.63333

CV% = 3.64

Ponto médio = 4.15000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.86225	0.05217	Sim

APÊNDICE G – Tabela ANOVA para dados de decaimento da DBO₅
no teste da degradabilidade natural, fase I da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2014) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.27/09/2014
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	137.30667	45.76889	4992.9697 **
Resíduo	8	0.07333	0.00917	
Total	11	137.38000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	1.10000	d
2	3.43333	c
3	6.56667	b
4	10.10000	a

dms = 0.25041

MG = 5.30000

CV% = 1.81

Ponto médio = 5.60000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.88003	0.08772	Sim

APÊNDICE H – Tabela ANOVA para dados de decaimento do cianeto total no teste da degradabilidade natural, fase I da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2014) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.27/09/2014

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	1128.38000	376.12667	45135.2000 **
Resíduo	8	0.06667	0.00833	
Total	11	1128.44667		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	2.06667	d
2	6.10000	c
3	16.20000	b
4	27.10000	a

dms = 0.23875

MG = 12.86667

CV% = 0.71

Ponto médio = 14.60000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.84176	0.02909	Não

APÊNDICE I – Tabela ANOVA para dados de decaimento dos sólidos totais no teste da degradabilidade natural, fase I da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	502.65000	167.55000	83.9850 **
Resíduo	8	15.96000	1.99500	
Total	11	518.61000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	12.50000	d
2	17.70000	c
3	23.30000	b
4	29.90000	a

$$dms = 3.69410$$

$$MG = 20.85000$$

$$CV\% = 6.77$$

$$\text{Ponto médio} = 21.05000$$

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.92928	0.37258	Sim

APÊNDICE J – Tabela ANOVA para dados de decaimento das bactérias heterotróficas no teste da degradabilidade natural, fase I da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	1444.29667	481.43222	218.3366 **
Resíduo	8	17.64000	2.20500	
Total	11	1461.93667		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	3.53333	d
2	23.43333	c
3	28.10000	b
4	32.06667	a

dms = 3.88367

MG = 21.78333

CV% = 6.82

Ponto médio = 17.30000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.80434	0.01050	Não

APÊNDICE L – Volume de metano acumulado no teste da AME do lodo sanitário.

Dia	Repetições (mL)			Média	DP
	R1	R2	R3		
0	0	0	0	0	0,00
1	7,0	1,4	11,1	7,0	4,87
2	13,6	4,5	17,6	12,0	6,71
3	20,2	11,1	24,2	19,0	6,71
4	34,3	24,5	33,2	31,0	5,37
5	53,4	36,8	36,9	42	9,56
6	72,5	65,6	76,7	72	5,60
7	112,7	86,8	96,9	99	13,05
8	127,6	115,3	118,7	121	6,35
9	152,3	143,6	168,5	155	12,64
10	179,7	200,0	259,3	213	41,36
11	301,0	318,3	281,9	300	18,21
12	324,7	331,3	357,5	338	17,35
13	337,0	345,3	363,5	349	13,55
14	351,7	356,5	366,0	358	7,28
15	362,7	361,8	369,6	365	4,27
16	374,7	365,9	372,6	371	4,60
17	381,8	375,4	378,6	379	3,20
18	388,7	379,5	385,1	384	4,64
19	395,1	385,3	391,2	391	4,93
20	411,3	411,0	417,3	413	3,55
21	415,1	415,6	421,2	417	3,39
22	419,5	420,5	429,1	423	5,28
23	423,0	422,3	432,4	426	5,64
24	430,9	427,3	437,0	432	4,90
25	433,5	429,6	440,5	435	5,52
26	437,8	432,8	446,0	439	6,66
27	443,2	436,4	451,4	444	7,51
28	448,4	441,9	457,5	449	7,84
29	455,3	445,9	462,0	454	8,09
30	460,1	450,3	468,4	460	9,06

APÊNDICE M – Volume de metano acumulado no teste da AME do rúmen caprino.

Dia	Repetições (mL)			Média	DP
	R1	R2	R3		
0	0	0	0	0	0,00
1	2,3	3,1	3,4	3	0,57
2	3,7	2,8	3,4	3	0,46
3	5,9	5,9	6,6	6	0,40
4	6,8	5,9	8,0	6	1,05
5	7,8	13,2	12,3	11	2,89
6	9,8	14,0	14,0	12	2,42
7	13,6	17,2	19,3	15	2,88
8	19,4	19,4	24,7	19	3,06
9	23,4	23,9	29,7	24	3,50
10	28,9	27,9	33,6	28	3,04
11	33,8	32,4	38,5	33	3,20
12	38,9	39,0	43,6	39	2,69
13	42,6	43,9	48,1	43	2,87
14	48,4	49,3	54,0	49	3,01
15	52,5	52,1	57,6	52	3,07
16	56,8	55,2	61,8	56	3,44
17	61,0	60,3	68,2	61	4,37
18	63,5	62,6	69,5	63	3,75
19	65,8	65,9	72,8	66	4,01
20	68,4	69,7	73,6	69	2,71
21	70,5	72,2	75,8	71	2,71
22	73,3	75,0	78,2	74	2,49
23	75,7	77,2	79,6	76	1,97
24	79,1	79,3	82,7	79	2,02
25	82,5	81,7	85,1	82	1,78
26	86,7	82,7	87,2	85	2,47
27	87,6	83,8	88,7	86	2,57
28	88,0	84,6	89,6	86	2,55
29	89,2	86,2	92,0	88	2,90
30	91,8	87,4	93,0	90	2,95

APÊNDICE N – Volume de metano acumulado no teste da AME do rúmen bovino.

Dia	Repetições (mL)			Média	DP
	R1	R2	R3		
0	0	0	0	0	0,00
1	22,4	22,7	32,3	26	5,63
2	29,9	24,7	43,6	33	9,76
3	36,7	25,2	48,5	37	11,65
4	42,9	25,2	50,7	40	13,07
5	57,4	28,2	65,1	50	19,47
6	60,0	29,5	69,0	53	20,70
7	68,5	37,2	80,6	62	22,40
8	71,9	39,5	85,6	66	23,67
9	78,5	39,7	85,6	68	24,71
10	79,8	41,0	93,3	71	27,15
11	87,6	43,2	96,9	76	28,70
12	103,6	52,6	112,1	89	32,18
13	113,0	54,6	119,3	96	35,68
14	125,2	54,7	126,1	102	40,97
15	143,9	58,1	143,4	115	49,39
16	154,4	65,9	179,4	133	59,64
17	203,0	84,4	222,5	170	74,74
18	241,0	114,4	265,6	207	81,13
19	273,0	130,2	310,3	238	95,06
20	343,3	160,5	354,1	286	108,79
21	412,0	217,3	422,1	350	115,44
22	467,8	271,7	481,8	407	117,47
23	514,7	312,4	526,1	451	120,22
24	586,1	367,7	594,8	516	128,68
25	614,5	410,3	661,9	562	133,70
26	678,1	441,3	731,7	617	154,53
27	778,9	509,4	847,5	712	178,72
28	892,2	607,7	966,9	822	189,54
29	943,6	735,2	1025,9	902	149,84
30	1013,3	882,1	1085,2	994	102,98
31	1073,5	976,1	1144,5	1065	84,54
32	1168,8	1123,3	1204,1	1165	40,51
33	1259,1	1271,6	1263,8	1265	6,31
34	1387,1	1423,1	1328,0	1379	48,02
35	1503,3	1580,0	1424,9	1503	77,55
36	1672,5	1736,8	1482,3	1631	132,34
37	1844,1	1894,1	1565,1	1768	177,29
38	2078,5	2051,6	1617,8	1916	258,57
39	2179,1	2148,7	1695,6	2008	270,80
40	2246,5	2186,1	1776,0	2070	255,99
41	2278,4	2243,0	1805,4	2109	263,46

APÊNDICE O – Tabela ANOVA para dados de eficiência de remoção de DQO_F no teste de biodegradabilidade com lodo, rúmen caprino e bovino, fase II da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	8	5403.88519	675.48565	54.5561 **
Resíduo	18	222.86667	12.38148	
Total	26	5626.75185		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	80.00000 b
2	87.46667 a
3	88.60000 a
4	69.60000 c
5	66.10000 c
6	43.50000 d
7	89.86667 a
8	67.33333 c
9	65.66667 c

Número de médias dms

2	6.03370
3	6.33840
4	6.52120
5	6.64310
6	6.74470
7	6.80570
8	6.84630
9	6.88690

MG = 73.12593

CV% = 4.81

Ponto médio = 65.70000

Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de Probabilidade. Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.92607	0.05538	Sim

APÊNDICE P – Tabela ANOVA para dados de volume de biogás produzido no teste de biodegradabilidade com lodo, fase II da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	294.46222	147.23111	7.2551 *
Resíduo	6	121.76000	20.29333	
Total	8	416.22222		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	29.86667 b
2	42.06667 a
3	41.93333 a

Número de médias dms

2	8.99900
3	9.31110

MG = 37.95556

CV% = 11.87

Ponto médio = 34.00000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.84600	0.06732	Sim

APÊNDICE Q – Tabela ANOVA para dados de volume de biogás produzido no teste de biodegradabilidade com rúmen caprino, fase II da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	8.96889	4.48444	2.3037 ns
Resíduo	6	11.68000	1.94667	
Total	8	20.64889		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	27.46667 a
2	29.26667 a
3	26.93333 a

Número de médias dms

2	2.78720
3	2.88380

MG = 27.88889

CV% = 5.00

Ponto médio = 27.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.93500	0.53036	Sim

APÊNDICE R – Tabela ANOVA para dados de volume de biogás produzido no teste biodegradabilidade da manipueira com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	81.12889	40.56444	2.9058 ns
Resíduo	6	83.76000	13.96000	
Total	8	164.88889		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1 34.66667 a

2 40.93333 a

3 34.46667 a

Número de médias dms

2 7.46380

3 7.72260

MG = 36.68889

CV% = 10.18

Ponto médio = 34.70000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.91996	0.39187	Sim

APÊNDICE S – Tabela ANOVA para dados de pH no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	1.50000	1.50000	150.0000 **
Resíduo	4	0.04000	0.01000	
Total	5	1.54000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	7.10000	b
2	8.10000	a

Número de médias dms

2	0.22690
---	---------

$$MG = 7.60000 \quad CV\% = 1.32$$

$$\text{Ponto médio} = 7.60000$$

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.81874	0.08606	Sim

APÊNDICE T – Tabela ANOVA para dados de AB no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

=====

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	0.00007	0.00007	0.5795 ns
Resíduo	4	0.00051	0.00013	
Total	5	0.00058		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

APÊNDICE U – Tabela ANOVA para dados de AGV no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	0.00000	0.00000	0.0032 ns
Resíduo	4	0.00333	0.00083	
Total	5	0.00334		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

APÊNDICE V – Tabela ANOVA para dados de remoção de DQO_F no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

=====

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	2.35627	2.35627	0.1739 ns
Resíduo	4	54.19127	13.54782	
Total	5	56.54753		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	71.70333 a
2	70.45000 a

dms = 8.35154

MG = 71.07667 CV% = 5.18

Ponto médio = 70.65500

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.95579	0.78676	Sim

APÊNDICE X – Tabela ANOVA para dados de remoção de glicose no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	0.08167	0.08167	0.0071 ns
Resíduo	4	45.77513	11.44378	
Total	5	45.85680		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	75.49333 a
2	75.72667 a

dms = 7.67568

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.92129	0.51470	Sim

APÊNDICE Z – Tabela ANOVA para dados de remoção de ST no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	11.01615	11.01615	0.2984 ns
Resíduo	4	147.65173	36.91293	
Total	5	158.66788		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	33.28667 a
2	35.99667 a

dms = 13.78546

MG = 34.64167

CV% = 17.54

Ponto médio = 35.72500

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.97185	0.90462	Sim

APÊNDICE AA – Tabela ANOVA para dados de remoção de STV no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	33.04107	33.04107	6.4471 ns
Resíduo	4	20.49987	5.12497	
Total	5	53.54093		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	46.00000 a
2	41.30667 a

dms = 5.13662

MG = 43.65333

CV% = 5.19

Ponto médio = 42.99500

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.93855	0.64756	Sim

APÊNDICE AB – Tabela ANOVA para dados SSV da biomassa no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

ASSISTAT - TESTE DE MANN-WHITNEY

<http://www.assistat.com>

H0: As amostras têm distribuições idênticas

Ao nível de 5% de probabilidade

U = 0 P(U) = 0.050

p-valor = 0.05 H0 não rejeitada

As amostras não são diferentes

NORMALIDADE (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.39172	0.32119	p < .01	Não
Cramér-von Mises (W2)	0.17695	0.11631	p < .01	Não
Watson (U2)	0.17267	0.10708	p < .01	Não
Lilliefors (D)	0.39172	0.31900	p < .01	Não
Shapiro-Wilk (W)	0.68662	-	0.00445	Não

APÊNDICE AC – Tabela ANOVA para dados de V_{CH4} no teste de biodegradabilidade da manipueira a temperaturas de 32°C e 39 °C com rúmen bovino, fase II da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	1	34.56000	34.56000	0.1093 ns
Resíduo	4	1264.84000	316.21000	
Total	5	1299.40000		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	56.70000 a
2	61.50000 a

dms = 40.34779

MG = 59.10000

CV% = 30.09

Ponto médio = 63.00000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.85193	0.16314	Sim

APÊNDICE AD – Parâmetros físico-químicos monitorados no afluente e efluente nas etapas I e II durante o período de partida.

Partida etapa I e II - COV 1,5 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹							
Parâmetros	Reatores	Afluente			Efluente		
		Média ± DP (n*)	Mín	Máx	Média ± DP (n*)	Mín	Máx
DQO (g DQO L ⁻¹)	R1	1,57 ± 0,07 (9)	1,47	1,64	0,50 ± 0,07 (9)	0,47	0,54
	R2	1,57 ± 0,07 (9)	1,47	1,64	0,52 ± 0,04 (9)	0,48	0,59
	R3	1,57 ± 0,07 (9)	1,47	1,64	0,50 ± 0,02 (9)	0,48	0,52
ER (%)	R1				68 ± 3,13 (9)	64	72
	R2				66 ± 3,63 (9)	59	70
	R3				67 ± 2,07 (9)	64	70
pH	R1	4,48 ± 0,16 (9)	4,43	4,61	6,58 ± 1,28 (9)	5,08	8,22
	R2	4,48 ± 0,16 (9)	4,43	4,61	6,60 ± 0,97 (9)	5,26	7,87
	R3	4,48 ± 0,16 (9)	4,43	4,61	6,48 ± 0,89 (9)	5,08	7,85
AT (g CaCO ₃ L ⁻¹)	R1	0,08 ± 0,05 (9)	0	0,12	1,70 ± 1,13 (9)	0,53	3,25
	R2	0,08 ± 0,05 (9)	0	0,12	1,82 ± 1,11 (9)	0,56	3,52
	R3	0,08 ± 0,05 (9)	0	0,12	1,80 ± 1,07 (9)	0,47	3,35
AB (g CaCO ₃ L ⁻¹)	R1				1,18 ± 1,10 (9)	0,04	2,34
	R2				1,33 ± 1,10 (9)	0,44	2,76
	R3				1,27 ± 1,10 (9)	0,38	2,58
AGV (g HAc L ⁻¹)	R1	0,52 ± 0,140 (9)	0,54	0,58	1,85 ± 0,24 (9)	1,59	2,27
	R2	0,52 ± 0,140 (9)	0,54	0,58	1,82 ± 0,28 (9)	1,52	2,26
	R3	0,52 ± 0,140 (9)	0,54	0,58	1,87 ± 0,36 (9)	1,51	2,27
AGV/AT	R1				1,6 ± 0,99 (9)	0,5	1,8
	R2				1,4 ± 0,87 (9)	0,4	1,3
	R3				1,5 ± 0,95 (9)	0,5	1,4

n*: número de observações

APÊNDICE AE – Parâmetros físico-químicos monitorados no afluente e efluente na etapa III durante o período de partida.

Partida etapa III - COV 3,0 g DQO L ⁻¹ d ⁻¹							
Parâmetros	Reatores	Afluente			Efluente		
		Média ± DP (n*)	Mín	Máx	Média ± DP (n*)	Mín	Máx
DQO (g DQO L ⁻¹)	R1	4,17 ± 0,42 (7)	3,49	4,51	1,16 ± 0,54 (7)	0,61	1,95
	R2	4,17 ± 0,42 (7)	3,49	4,51	0,72 ± 0,25 (7)	0,57	1,23
	R3	4,17 ± 0,42 (7)	3,49	4,51	0,85 ± 0,30 (7)	0,56	1,47
ER (%)	R1				74 ± 11,17 (7)	58	86
	R2				84 ± 2,34 (7)	74	87
	R3				78 ± 7,23 (7)	65	84
pH	R1	5,66 ± 0,78 (7)	4,51	6,38	5,67 ± 1,08 (7)	4,22	6,62
	R2	5,66 ± 0,78 (7)	4,51	6,38	5,80 ± 1,01 (7)	4,73	6,75
	R3	5,66 ± 0,78 (7)	4,51	6,38	5,95 ± 1,13 (7)	4,58	7,04
AT (g CaCO ₃ L ⁻¹)	R1	0,83 ± 0,34 (7)	0,15	1,08	1,39 ± 1,19 (7)	0,00	3,07
	R2	0,83 ± 0,34 (7)	0,15	1,08	1,71 ± 0,88 (7)	0,28	2,87
	R3	0,83 ± 0,34 (7)	0,15	1,08	1,58 ± 1,17 (7)	0,00	2,83
AB (g CaCO ₃ L ⁻¹)	R1	0,07 ± 0,10 (7)	0	0,18	0,52 ± 0,32 (7)	0,10	0,87
	R2	0,07 ± 0,10 (7)	0	0,18	0,63 ± 0,21 (7)	0,27	0,82
	R3	0,07 ± 0,10 (7)	0	0,18	0,74 ± 0,18 (7)	0,51	0,94
AGV (g HAc L ⁻¹)	R1	2,16 ± 1,41 (7)	0,89	0,493	2,27 ± 1,35 (7)	0,41	4,39
	R2	2,16 ± 1,41 (7)	0,89	0,493	2,47 ± 0,95 (7)	1,28	4,09
	R3	2,16 ± 1,41 (7)	0,89	0,493	2,37 ± 1,10 (7)	1,06	4,19
AGV/AT	R1				3,9 ± 4,79 (7)	1,4	13,5
	R2				2,4 ± 1,53 (7)	1,3	4,6
	R3				2,8 ± 1,91 (7)	1,2	6,1

n*: número de observações

APÊNDICE AF – Parâmetros físico-químicos monitorados no afluente e efluente na etapa IV durante o período de partida.

Partida etapa IV - COV 6,0 g DQO L⁻¹ d⁻¹

Parâmetros	Reatores	Afluente			Efluente		
		Média ± DP (n*)	Mín	Máx	Média ± DP (n*)	Mín	Máx
DQO (g DQO L ⁻¹)	R1	4,64 ± 0,68 (10)	3,66	5,76	1,82 ± 0,20 (10)	1,53	2,06
	R2	4,64 ± 0,68 (10)	3,66	5,76	2,08 ± 0,37 (10)	1,65	2,61
	R3	4,64 ± 0,68 (10)	3,66	5,76	2,16 ± 0,36 (10)	1,9	3,14
ER (%)	R1				67 ± 5,18 (10)	58	74
	R2				63 ± 7,77 (10)	55	72
	R3				61 ± 7,52 (10)	50	68
pH	R1	4,87 ± 0,33 (10)	4,42	5,18	6,81 ± 0,14 (10)	6,68	7,05
	R2	4,87 ± 0,33 (10)	4,42	5,18	6,90 ± 0,12 (10)	6,74	7,03
	R3	4,87 ± 0,33 (10)	4,42	5,18	6,74 ± 0,21 (10)	6,54	7,13
AT (g CaCO ₃ L ⁻¹)	R1	1,21 ± 0,67 (10)	0,28	1,88	4,46 ± 0,39 (10)	4,00	5,05
	R2	1,21 ± 0,67 (10)	0,28	1,88	4,34 ± 0,44 (10)	3,68	4,85
	R3	1,21 ± 0,67 (10)	0,28	1,88	4,14 ± 0,34 (10)	3,64	4,45
AB (g CaCO ₃ L ⁻¹)	R1				1,39 ± 0,28 (10)	1,10	1,85
	R2				1,26 ± 0,17 (10)	1,05	1,47
	R3				1,21 ± 0,22 (10)	0,83	1,51
AGV (g HAc L ⁻¹)	R1	4,85 ± 1,58 (10)	2,98	6,49	6,30 ± 0,27 (10)	5,80	7,15
	R2	4,85 ± 1,58 (10)	2,98	6,49	6,51 ± 0,64 (10)	5,26	7,57
	R3	4,85 ± 1,58 (10)	2,98	6,49	6,04 ± 0,33 (10)	5,49	6,49
AGV/AT	R1				1,4 ± 0,1 (10)	1,3	1,5
	R2				1,4 ± 0,0 (10)	1,3	1,5
	R3				1,4 ± 0,1 (10)	1,3	1,5

n*: número de observações

APÊNDICE AG – Parâmetros físico-químicos monitorados no afluente e efluente dos reatores nas condições operacionais das etapas V a VIII.

Parâmetros	C.O	TDH (h)	P (d)	Afluente			Efluente		
				Média ± DP (n*)	Min	Máx	Média ± DP (n*)	Min	Máx
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	V	8	12	10,7±0,51(11)	9,4	11,2			
	VI	12	12	12 ±0,61(11)	11,3	13,4			
	VII	12	12	15,5±0,85(11)	13,7	15,9			
	VIII	8	28	12±0,73 (23)	11,2	13,7			
DQO _F (g L ⁻¹)	V	8	12	3,17±0,16 (11)	3,0	5,31	0,65±0,22 (11)	0,41	1,21
	VI	12	12	5,62±0,38 (11)	5,22	6,64	0,91±0,20 (11)	0,65	1,36
	VII	12	12	7,66±0,42 (11)	6,75	8,36	1,68±0,38 (11)	1,1	2,05
	VIII	8	28	3,44±0,36 (23)	2,93	3,99	1,00±0,17 (23)	0,71	1,29
ER DQO _F (%)	V	8	12	80±5,75 (11)	65	86			
	VI	12	12	84±3,77 (11)	76	88			
	VII	12	12	78±4,92 (11)	74	87			
	VIII	8	28	71±4,04 (23)	62	79			
Glicose (g L ⁻¹)	V	8	12	0,98±0,03 (3)	0,94	1,01	0,16±0,03 (3)	0,15	0,19
	VI	12	12	1,75±0,17 (3)	1,63	1,94	0,25±0,01 (3)	0,23	0,26
	VII	12	12	2,89±0,97 (3)	2,26	4,01	0,39±0,06 (3)	0,32	0,43
	VIII	8	28	2,32±0,79 (6)	1,29	3,46	0,27±0,08 (6)	0,16	0,39
ER Glicose (%)	V	8	12	83±3,14(3)	80	85			
	VI	12	12	86±1,14 (3)	84	87			
	VII	12	12	85±6,14 (3)	81	92			
	VIII	8	28	87±5,39 (23)	80	92			

¹C.O: condição operacional dos reatores; ²P: período de duração; ³DP: desvio padrão; n*: número de observações; ⁴ER: eficiência de remoção

APÊNDICE AH - Valores médios e o desvio padrão (DP) dos valores de pH, alcalinidade total, alcalinidade bicarbonato e AGV para a manipueira afluente e para o efluente dos reatores nas condições operacionais das etapas V a VIII.

Parâmetros	C.O	TDH (h)	P (d)	Afluente			Efluente		
				Média ± DP (n*)	Min	Máx	Média ± DP (n*)	Min	Máx
COV $(\text{g DQO L}^{-1} \text{d}^{-1})$	V	8	12	10,7 ± 0,51(11)	9,4	11,2			
	VI	12	12	12,0 ± 0,61 (11)	11,3	13,4			
	VII	12	12	15,5 ± 0,85 (11)	13,7	15,9			
	VIII	8	28	12,0 ± 0,73 (23)	11,2	13,7			
pH	V	8	12	6,69 ± 0,52 (11)	6,17	7,83	7,14 ± 0,10 (11)	6,9	7,2
	VI	12	12	6,96 ± 0,45 (11)	6,37	7,66	7,44 ± 0,26 (11)	7,14	7,92
	VII	12	12	6,69 ± 0,44 (11)	5,92	7,43	7,43 ± 0,18 (11)	7,11	7,61
	VIII	8	28	6,40 ± 0,48 (23)	5,92	6,96	6,9 ± 0,36 (23)	6,54	7,26
AT $(\text{g CaCO}_3 \text{ L}^{-3})$	V	8	12	2,05 ± 0,59 (11)	1,93	3,43	3,9 ± 0,97 (11)	2,18	5,8
	VI	12	12	5,08 ± 1,22 (11)	3,23	6,3	6,57 ± 0,57 (11)	5,52	7,44
	VII	12	12	6,50 ± 1,96 (11)	4,03	9,88	10,00 ± 1,81 (9)	6,44	11,4
	VIII	8	28	3,02 ± 1,11 (23)	0	4,16	4,92 ± 0,78 (23)	3,44	6,47
AB $(\text{g CaCO}_3 \text{ L}^{-1})$	V	8	12	0,52 ± 1,04 (11)	0	2,05	2,07 ± 0,40 (9)	1,63	2,81
	VI	12	12	1,70 ± 0,79 (11)	0,44	2,39	3,13 ± 0,71 (9)	2,05	4,83
	VII	12	12	1,66 ± 2,07 (11)	0	2,78	4,86 ± 1,17 (9)	2,78	5,91
	VIII	8	28	1,13 ± 0,82 (23)	0	2,14	1,93 ± 0,64 (23)	0,61	2,98
AGV (gHAc L^{-1})	V	8	12	3,53 ± 1,40 (11)	1,94	6,72	3,90 ± 1,29 (9)	1,63	6,53
	VI	12	12	6,75 ± 1,17 (11)	4,38	7,86	7,27 ± 0,37 (9)	6,76	7,9
	VII	12	12	9,68 ± 0,89 (11)	8,18	10,7	10,46 ± 1,58 (9)	6,88	11,9
	VIII	8	28	4,39 ± 0,88 (23)	2,04	5,70	5,73 ± 1,18 (23)	4,08	8,97
AGV/AT	V	8	12				1,00 ± 0,22 (11)	0,47	1,34
	VI	12	12				1,11 ± 0,07 (11)	1,01	1,26
	VII	12	12				1,06 ± 0,12 (11)	0,92	1,33
	VIII	8	28				1,16 ± 0,18 (23)	0,87	1,53

¹C.O: condição operacional dos reatores; ²P: período de duração; ³DP: desvio padrão; n*: número de observações; ⁴ER: eficiência de remoção

APÊNDICE AI - Valores médios e o desvio padrão (DP) dos valores de sólidos totais e sólidos totais voláteis para a manipueira afluente e efluente dos reatores e suas eficiências de remoção, nas condições operacionais das etapas V a VIII.

Parâmetros	C.O	TDH (h)	P (d)	Afluente			Efluente		
				Média ± DP (n*)	Min	Máx	Média ± DP (n*)	Min	Máx
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	V	8	12	10,7 ± 0,51(11)	9,4	11,2			
	VI	12	12	11,7 ± 0,61 (11)	11,3	13,4			
	VII	12	12	15,5 ± 0,85 (11)	13,7	15,9			
	VIII	8	28	12,0 ± 0,73 (23)	11,2	13,7			
ST (g L ⁻¹)	V	8	12	6,69 ± 0,52 (11)	6,17	7,83	7,14 ± 0,10 (11)	6,9	7,2
	VI	12	12	19,96 ± 0,67 (3)	19,3	20,6	15,63 ± 1,35 (3)	14,3	17
	VII	12	12	33,52 ± 2,41 (3)	31,2	36,8	25,73 ± 5,67 (3)	19,9	31,2
	VIII	8	28	20,76 ± 3,51 (6)	15,5	24,5	14,19 ± 2,23 (6)	10,9	16,5
ER ST (%)	V	8	12	10 ± 2,22 (3)	8	12			
	VI	12	12	22 ± 0,03 (3)	18	26			
	VII	12	12	24 ± 14,45 (3)	15	41			
	VIII	8	28	35 ± 5,03 (6)	30	43			
STV (g L ⁻¹)	V	8	12	6,78 ± 1,02 (3)	5,8	7,53	5,87 ± 0,56 (3)	5,26	6,35
	VI	12	12	13,78 ± 0,56 (3)	18,2	14,3	9,10 ± 1,21 (3)	7,74	10,1
	VII	12	12	24,17 ± 2,03 (3)	21,5	26,4	17,35 ± 4,40 (3)	13,1	21,9
	VIII	8	28	14,86 ± 2,83 (6)	10,6	18,4	8,56 ± 1,21 (6)	6,51	10,2
ER STV (%)	V	8	12	13 ± 5,24 (3)	9	19			
	VI	12	12	34 ± 8,96 (3)	28	44			
	VII	12	12	28 ± 15,72 (3)	18	46			
	VIII	8	28	43 ± 5,49 (6)	35	50			

¹C.O: condição operacional dos reatores; ²P: período de duração; ³DP: desvio padrão; n*: número de observações; ⁴ER: eficiência de remoção

APÊNDICE AJ - Valores médios e o desvio padrão (DP) dos valores das concentrações de nitrogênio amoniacial, nitrogênio total, fósforo total e cianeto, para a manipueira afluente e efluente dos reatores nas condições operacionais das etapas V a VIII.

Parâmetros	C.O	TDH (h)	P (d)	Afluente			Efluente		
				Média ± DP (n*)	Min	Máx	Média ± DP (n*)	Min	Máx
COV (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	V	8	12	10,7 ± 0,51(11)	9,4	11,2			
	VI	12	12	11,7 ± 0,61 (11)	11,3	13,4			
	VII	12	12	15,5 ± 0,85 (11)	13,7	15,9			
	VIII	8	28	12,0 ± 0,73 (23)	11,2	13,7			
NH ₃ (g L ⁻¹)	V	8	12	0,23 ± 0,08 (3)	0,16	0,34	0,28 ± 0,065(3)	0,22	0,35
	VI	12	12	0,39 ± 0,05 (3)	0,33	0,45	0,57 ± 0,14 (3)	0,42	0,68
	VII	12	12	0,63 ± 0,11 (3)	0,52	0,78	0,96 ± 0,11 (3)	0,84	1,07
	VIII	8	28	0,25 ± 0,04 (6)	0,22	0,34	0,37 ± 0,04 (23)	0,32	0,41
NT (g L ⁻¹)	V	8	12	0,61 ± 0,06 (3)	0,56	0,68	0,56 ± 0,05 (3)	0,50	0,61
	VI	12	12	1,19 ± 0,09 (3)	1,13	1,3	1,06 ± 0,02 (3)	1,04	1,08
	VII	12	12	1,94 ± 0,05 (3)	1,89	1,99	1,67 ± 0,24 (3)	1,4	1,88
	VIII	8	28	0,87 ± 0,20 (6)	0,63	1,27	0,71 ± 0,13 (23)	0,51	0,92
PT (g L ⁻¹)	V	8	12	4,16 ± 0,89 (3)	3,07	4,89	4,02 ± 2,08 (3)	2,68	6,41
	VI	12	12	5,35 ± 3,09 (3)	2,87	8,8	5,17 ± 1,64 (3)	3,23	6,86
	VII	12	12	6,77 ± 1,91 (3)	5,28	9,56	6,32 ± 1,65 (3)	3,42	6,43
	VIII	8	28	1,67 ± 2,05 (6)	0,06	4,41	1,60 ± 1,72 (6)	0,03	3,53
CN (g L ⁻¹)	V	8	12	0,10 ± 0,37 (3)	0,07	0,14	0,02 ± 0,02 (3)	0,01	0,04
	VI	12	12	0,21 ± 0,06 (3)	0,20	0,22	0,07 ± 0,05 (3)	0,07	0,08
	VII	12	12	0,31 ± 0,01 (3)	0,30	0,33	0,11 ± 0,02 (3)	0,08	0,12
	VIII	8	28	0,23 ± 0,02 (6)	0,22	0,29	0,02 ± 0,002 (6)	0,02	0,02
ER CN (%)	V	8	12	86 ± 7,73 (3)	75	90			
	VI	12	12	65 ± 2,11 (3)	63	67			
	VII	12	12	66 ± 6,75 (3)	61	74			
	VIII	8	28	92 ± 0,94 (23)	91	94			

¹C.O: condição operacional dos reatores; ²P: período de duração; ³DP: desvio padrão; n*: número de observações; ⁴ER: eficiência de remoção

APÊNDICE AL – Tabela ANOVA para dados de remoção de DQO na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	830.67435	276.89145	12.2281 **
Resíduo	40	905.75116	22.64378	
Total	43	1736.42552		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	79.93909 ab
2	83.12818 a
3	78.69364 b
4	71.27364 c

Número de médias dms

2	4.10340
3	4.31860
4	4.44770

MG = 78.25864

CV% = 6.08

Ponto médio = 75.24000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.94553	0.03759	Não

APÊNDICE AM – teste de Kruskal-Wallis para dados de remoção de DQO na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

ASSISTAT - TESTE DE KRUSKAL-WALLIS

<http://www.assistat.com>

Hipótese nula (H_0):

Os tratamentos provêm de uma mesma população

Ao nível de 5% de probabilidade

$H = 32.4244$ H-crit = 7,8147

p-valor < 0.05 H_0 foi rejeitada

Ao nível de 1% de probabilidade

$H = 32.4244$ H-crit = 11,3449

p-valor < 0.01 H_0 foi rejeitada

Tratamento	Repetições	Soma Dos Postos	Média	alfa-5%
1	11	395.0000	35.9091	b
2	11	499.0000	45.3636	b
3	11	370.5000	33.6818	b
4	23	331.5000	14.4130	a

Comparações múltiplas

Comparação	Diferença	Diferença Crít	alfa	Diferentes
1 - 2	9.4545	18.3116	0.05	Não
1 - 3	2.2273	18.3116	0.05	Não
1 - 4	21.496	15.743	0.05	Sim
2 - 3	11.6818	18.3116	0.05	Não
2 - 4	30.9506	15.743	0.05	Sim
3 - 4	19.2688	15.743	0.05	Sim

APÊNDICE AN – Teste de Kruskal-Wallis para dados de remoção de glicose na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

ASSISTAT - TESTE DE KRUSKAL-WALLIS

<http://www.assistat.com>

Hipótese nula (H_0):

Os tratamentos provêm de uma mesma população

Ao nível de 5% de probabilidade

$H = 2.0873$ H-crit = 7,8147

p-valor > 0.05 H_0 não rejeitada

Ao nível de 1% de probabilidade

$H = 2.0873$ H-crit = 11,3449

p-valor > 0.01 H_0 não rejeitada

Tratamento	Repetições	Soma Dos Postos	Média	alfa-5%
1	3	15.5000	5.1667	a
2	3	26.0000	8.6667	a
3	3	21.5000	7.1667	a
4	6	57.0000	9.5000	a

Comparações múltiplas

Comparação	Diferença	Diferença Crít	alfa	Diferentes
1 - 2	3.5	9.5469	0.05	Não
1 - 3	2	9.5469	0.05	Não
1 - 4	4.3333	8.2679	0.05	Não
2 - 3	1.5	9.5469	0.05	Não
2 - 4	0.8333	8.2679	0.05	Não
3 - 4	2.3333	8.2679	0.05	Não

APÊNDICE AO – Teste de normalidade (Kolmogorov-Smirnov) para dados de massa de DQO removida na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

ASSISTAT - NORMALIDADE E ESTATÍSTICA DESCritIVA

<http://www.assistat.com>

NORMALIDADE (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.12514	0.13257	p > .05	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.16207	0.12458	p <.025	Não
Anderson-Darling (A2)	0.99037	0.73006	p <.025	Não
Kuiper (V)	0.24788	0.21875	p <.025	Não
Watson (U2)	0.15006	0.11470	p <.025	Não
Lilliefors (D)	0.12514	0.13357	p > .05	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.93722	-	0.01878	Não

APÊNDICE AP – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de massa de DQO removida na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	1744.73857	581.57952	107.7804 **
Resíduo	40	215.83868	5.39597	
Total	43	1960.57726		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	23.79182	c
2	29.35727	b
3	37.66000	a
4	22.63638	c

Número de médias dms

2	2.00310
3	2.10820
4	2.17120

MG = 28.01137

CV% = 8.29

Ponto médio = 29.69000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

APÊNDICE AQ – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de percentual de DQO removida convertida a metano na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	2366.48046	788.82682	17.0877 **
Resíduo	40	1846.54105	46.16353	
Total	43	4213.02152		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	67.30818	a
2	52.32182	b
3	55.34455	b
4	65.11364	a

dms = 7.76412

MG = 59.52205

CV% = 11.41

Ponto médio = 61.36000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.98324	0.76268	Sim

APÊNDICE AR – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de pH no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	1.84573	0.61524	14.7777 **
Resíduo	40	1.66533	0.04163	
Total	43	3.51105		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	7.14455 b
2	7.44273 a
3	7.42727 a
4	6.95273 c

Número de médias dms

2	0.17600
3	0.18520
4	0.19070

MG = 7.24182

CV% = 2.82

Ponto médio = 7.12500

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.95013	0.05562	Sim

APÊNDICE AS – Teste de médias (Kruskal-Wallis) para dados de AT no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====

ASSISTAT - TESTE DE KRUSKAL-WALLIS

<http://www.assistat.com>

=====

Hipótese nula (H_0):

Os tratamentos provêm de uma mesma população

Ao nível de 5% de probabilidade

$H = 42.6438$ H-crit = 7,8147

p-valor < 0.05 H_0 foi rejeitada

Ao nível de 1% de probabilidade

$H = 42.6438$ H-crit = 11,3449

p-valor < 0.01 H_0 foi rejeitada

Tratamento	Repetições	Soma Dos Postos	Média	alfa-5%
1	11	114.0000	10.3636	a
2	11	439.0000	39.9091	b
3	11	551.0000	50.0909	b
4	23	492.0000	21.3913	a

APÊNDICE AT – Teste de médias (Kruskal-Wallis) para dados de AB no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

ASSISTAT - TESTE DE KRUSKAL-WALLIS

<http://www.assistat.com>

Hipótese nula (H_0):

Os tratamentos provêm de uma mesma população

Ao nível de 5% de probabilidade

$H = 23.3490$ H-crit = 7,8147

p-valor < 0.05 H_0 foi rejeitada

Ao nível de 1% de probabilidade

$H = 23.3490$ H-crit = 11,3449

p-valor < 0.01 H_0 foi rejeitada

Tratamento	Repetições	Soma Dos Postos	Média	alfa-5%
1	11	135.0000	12.2727	a
2	11	291.5000	26.5000	ab
3	11	394.5000	35.8636	b
4	11	169.0000	15.3636	a

Comparações múltiplas

Comparação	Diferença	Diferença Crít	alfa	Diferentes
1 - 2	14.2273	14.4475	0.05	Não
1 - 3	23.5909	14.4475	0.05	Sim
1 - 4	3.0909	14.4475	0.05	Não
2 - 3	9.3636	14.4475	0.05	Não
2 - 4	11.1364	14.4475	0.05	Não
3 - 4	20.5	14.4475	0.05	Sim

APÊNDICE AU – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de AGV no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	252.33858	84.11286	52.2787 **
Resíduo	40	64.35726	1.60893	
Total	43	316.69584		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	3.90155	d
2	7.27373	b
3	10.46155	a
4	5.83755	c

Número de médias dms

2	1.09380
3	1.15120
4	1.18560

MG = 6.86859

CV% = 18.47

Ponto médio = 6.77850

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.95255	0.06850	Sim

APÊNDICE AV – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de AGV/AT no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	0.12710	0.04237	1.6195 ns
Resíduo	40	1.04640	0.02616	
Total	43	1.17350		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	1.00545 a
2	1.11091 a
3	1.05727 a
4	1.14727 a

Número de médias dms

2	0.13950
3	0.14680
4	0.15120

MG = 1.08023

CV% = 14.97

Ponto médio = 1.00500

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.90766	0.00189	Não

APÊNDICE AX – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de ST no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	928.55380	309.51793	4.5980 *
Resíduo	8	538.52727	67.31591	
Total	11	1467.08107		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	11.82000 b
2	21.78667 ab
3	24.13000 ab
4	36.53000 a

Número de médias dms

2	15.44240
3	16.05820
4	16.43720

MG = 23.56667

CV% = 34.81

Ponto médio = 25.25000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.92071	0.29187	Sim

APÊNDICE AZ – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de STV no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	1350.62923	450.20974	4.5575 *
Resíduo	8	790.27887	98.78486	
Total	11	2140.90810		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1	12.90333 b
2	33.93667 a
3	27.87333 ab
4	41.86667 a

Número de médias dms

2	18.70690
3	19.45290
4	19.91200

MG = 29.14500

CV% = 34.10

Ponto médio = 28.58500

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	p-valor	Normal
Shapiro-Wilk (W)	0.92013	0.28699	Sim

APÊNDICE BA – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de NH₃ no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	1.62463	0.54154	71.4321 **
Resíduo	20	0.15162	0.00758	
Total	23	1.77626		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	0.28100	c
2	0.57167	b
3	0.95600	a
4	0.36767	c

Número de médias dms

2	0.10490
3	0.11020
4	0.11300

$$MG = 0.54408$$

$$CV\% = 16.00$$

$$\text{Ponto médio} = 0.64200$$

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

NORMALIDADE (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.17676	0.21923	$p > .15$	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.11721	0.12194	$p > .05$	Sim
Watson (U2)	0.10115	0.11226	$p > .05$	Sim
Lilliefors (D)	0.17676	0.22000	$p > .15$	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.86430	-	0.02785	Não

APÊNDICE BB – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de NT no efluente na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	4.13726	1.37909	73.7736 **
Resíduo	20	0.37387	0.01869	
Total	23	4.51113		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	0.60667	c
2	1.05767	b
3	1.67000	a
4	0.71167	c

Número de médias dms

2	0.16470
3	0.17300
4	0.17750

$$MG = 1.01150 \quad CV\% = 13.52$$

$$\text{Ponto médio} = 1.19550$$

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

NORMALIDADE (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.17676	0.21923	$p > .15$	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.11721	0.12194	$p > .05$	Sim
Watson (U2)	0.10115	0.11226	$p > .05$	Sim
Lilliefors (D)	0.17676	0.22000	$p > .15$	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.86430	- 0.02785		Não

APÊNDICE BC – ANOVA e teste de médias (Duncan) para dados de remoção de cianeto na fase operacional dos reatores, etapas V, VI, VII e VIII, fase III da pesquisa.

=====
ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) - Homepage <http://www.assistat.com>

Por Francisco de A. S. e Silva - UFCG-Brasil - Atualiz. 01/04/2015
=====

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	3	1639.52523	546.50841	19.7841 **
Resíduo	8	220.98887	27.62361	
Total	11	1860.51410		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Médias de tratamento

1	83.35667	a
2	65.29333	b
3	66.15333	b
4	92.85667	a

Número de médias dms

2	9.89230
3	10.28680
4	10.52950

$$MG = 76.91500 \quad CV\% = 6.83$$

$$\text{Ponto médio} = 77.40500$$

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade

NORMALIDADE (alfa = 5%)

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.20484	0.24193	$p > .15$	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.10669	0.12096	$p > .05$	Sim
Watson (U2)	0.10615	0.11136	$p > .05$	Sim
Lilliefors (D)	0.20484	0.24200	$p > .15$	Sim
Shapiro-Wilk (W)	.85676	- 0.04453		Não