



UFMS

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

Adriana Ferreira Maluf Braga

**Desenvolvimento de reator anaeróbio para tratamento de efluentes de
rápida acidificação**

Campo Grande – MS

Maio – 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E TRANSPORTES
UFMS PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

Adriana Ferreira Maluf Braga

**Desenvolvimento de reator anaeróbio para tratamento de efluentes de
rápida acidificação**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo

Co-Orientador: Prof. Dr. Marc Àrpád Boncz

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo

Orientadora – UFMS

Prof. Dr. Marc Àrpád Boncz

Co-orientador – UFMS

Dr. Renato Carrhá Leitão

Embrapa Agroindústria Tropical

Prof. Dr. Kennedy Francis Roche

UFMS

Campo Grande – MS

Maio – 2010

DEDICATÓRIA

*À minha mãe e meu pai,
Que estiveram sempre ao meu lado e são
exemplo de força e determinação.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, fortaleza na qual me refugio, dono de toda a sabedoria, por me deixar conhecer um pouquinho mais de seus mistérios a cada dia.

A Professora Doutora Paula Loureiro Paulo e ao Professor Doutor Marc Àrpád Boncz, pela disposição e orientação incansáveis durante a pesquisa, por acreditarem em mim e compartilharem seus conhecimentos, pela amizade e carinho e por sempre me inspirarem a ir além.

Ao Laboratório de Qualidade Ambiental da UFMS na pessoa do Mestre José Luiz Gonçalves, que forneceu suporte para as análises realizadas durante a pesquisa, e especialmente aos amigos Marcelo, Cristina, Maria e Eliane, que muito além de suas funções como técnicos, foram verdadeiros amigos, companheiros e confidentes.

À Edinéia Lazarotto Formagini, Thaís Adriana Colman e Mayara Leite Serejo, mestrandas e amigas, companheiras de momentos bons e ruins, fins de semana de trabalho na bancada, quebra de reatores, entupimentos, grandes descobertas, tudo regado a muito bom humor e imaginação, a elas devo os cuidados dos meus filhotes quando tive que me ausentar, e como deram trabalho aquelas 21 garrafinhas!

Aos alunos de iniciação que também ajudaram na pesquisa com grande dedicação e empenho.

Aos meus pais, por terem se esforçado para que eu chegasse onde estou, pelas preciosas lições de vida, pelo cuidado, pelo carinho e até mesmo apoio técnico nos finais de semana vazios e noites escuras da UFMS, a vocês minha eterna gratidão e admiração.

À minha irmã Alessandra Ferreira Carrilho e meu cunhado Wagner Carrilho pelo carinho e cuidado de irmãos mais velhos e pelo por me darem o presente mais precioso, meu sobrinho Ângelo!

Ao ninhal, estando longe ou perto sempre farão parte da minha vida, me farão sorrir por saber que posso contar com amizades tão sinceras e especiais, Ágatha Comineti, Camila Martinês Menes, Erika Silva Moreira, Liliane Candida Corrêa e Luciene da Silva Santos, companheiras para a vida toda!

Aos demais amigos e familiares, tantas pessoas e tão importantes que os agradecimentos não caberiam aqui.

À Fundação de Apoio à Pesquisa e ao Ensino de Mato Grosso do Sul – pela bolsa de estudo e apoio financeiro ao projeto.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. Introdução Geral	14
1.1 Efluentes Agroindustriais	14
1.2 Digestão anaeróbia.....	15
1.3 Efluentes de rápida acidificação	17
1.4 Problemas decorrentes da rápida acidificação em reatores anaeróbios	18
1.5 Medidas para controle da estabilidade da DA.....	20
1.5.1 Configuração de sistemas de tratamento	20
1.5.2 Aplicação de agentes tamponantes	21
1.6 Estudos realizados com efluentes de rápida acidificação	23
1.7 Referências	25
2. Tratamento de efluentes de rápida acidificação utilizando calcário como tamponante	28
Resumo	28
Abstract.....	28
2.1 Introdução.....	29
2.2 Material e Métodos	30
2.2.1 Substrato sintético	30
2.2.2 Solução de nutrientes	31

2.2.3	<i>Manipueira</i>	31
2.2.4	<i>Vinhaça</i>	31
2.2.5	<i>Calcário</i>	32
2.2.6	<i>Teste preliminar</i>	32
2.2.7	<i>Experimento contínuo</i>	32
2.2.8	<i>Experimento batelada</i>	34
2.2.9	<i>Análises</i>	35
2.3	Resultados	36
2.3.1	<i>Teste preliminar</i>	36
2.3.2	<i>Experimento contínuo</i>	36
2.3.3	<i>Teste batelada A</i>	40
2.3.4	<i>Teste batelada B</i>	43
2.4	Discussão.....	45
2.4.1	<i>Eficiência do Processo</i>	45
2.4.2	<i>Consumo de calcário</i>	48
2.4.3	<i>Configuração do reator</i>	49
2.5	Conclusões	50
2.6	Referências	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação gráfica da relação entre hidrogênio e a termodinâmica das reações anaeróbias	19
Figura 2.1 – pH do substrato sintético de açúcares durante processo de acidificação....	36
Figura 2.2 – Comportamento do pH do RV nas diferentes fases.	37
Figura 2.3 – Remoção de DQO e tamponamento do RV nas diferentes fases.....	37
Figura 2.4 – Concentração de CO ₂ no biogás produzido pelo reator.....	39
Figura 2.5 – Comparação entre a COV removida e a COV estimada pela produção de gás.	39
Figura 2.6 – Correlação entre acidez volátil e cálcio no efluente.....	40
Figura 2.7 – Monitoramento do pH do teste batelada A.	41
Figura 2.8 – Decaimento da DQO nas garrafas do teste batelada A.	41
Figura 2.9 – Produção e consumo de AV e alcalinidades no teste B com substrato sintético.	44
Figura 2.10 – Consumo de DQO ao longo do teste batelada B.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação energética entre reações envolvidas na digestão anaeróbia. .	16
Tabela 1.2 – Constantes cinéticas para vários substratos durante tratamento anaeróbio mesofílico	18
Tabela 2.1 – Divisão granulométrica das pedras de calcário.	32
Tabela 2.2– Condições de operação do reator (RV) ao longo dos 859 dias de experimento.	33
Tabela 2.3 – Condições do teste A.	34
Tabela 2.4 – Relação AV/AL e acidez volátil durante o teste batelada A.	42
Tabela 2.5 – Razão de dissolução das pedras de calcários na degradação dos diferentes substratos.	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DQO	Demanda Química de Oxigênio
DA	Digestão Anaeróbia
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
NAD	Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
COV	Carga Orgânica Volumétrica
RV	Reator Vertical
SCN1	Solução Concentrada de Nutrientes 1
SCN2	Solução Concentrada de Nutrientes 2
SVT	Sólido Volátil Total
AV	Acidez Volátil
AP	Alcalinidade Parcial
AI	Alcalinidade Intermediária
AL	Alcalinidade Total
LAQUA	Laboratório de Qualidade Ambiental
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Fundect	Fundação de Apoio à Pesquisa e ao Ensino de Mato Grosso do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

L	Litros
g.L ⁻¹	grama por litro
pH	Potencial hidrogeniônico
$\mu_{\text{máx}}$	Taxa de crescimento específico máxima
atm	Atmosfera
°C	Graus Celsius
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaMg(CO ₃) ₂	Carbonato de cálcio e magnésio
CO ₂	Dióxido de carbono
Ca ²⁺	Cálcio
H ⁺	Hidrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
CH ₄	Metano
mL	Mililitro
kg/L	kilograma por litro
N ₂	Gás nitrogênio
CH ₃ COOH	Ácido acético
m ³ /ano	Metro cúbico por ano
m ³	Metro cúbico
m	Metro
ton	Tonelada

RESUMO

BRAGA, A. F. M. (2010). *Desenvolvimento de reator anaeróbio para tratamento de efluentes de rápida acidificação*, 2010. 53 p. *Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.*

Resumo

Efluentes ricos em carboidratos são produzidos por diversas agroindústrias, porém não está estabelecida uma tecnologia eficiente para seu tratamento. Esses efluentes apresentam dificuldade em ser estabilizados em sistema anaeróbio de fase única, pois a rápida acidificação provoca significativa liberação de hidrogênio no meio, dificultando a ação do consórcio microbiano envolvido na digestão anaeróbia. Avaliou-se, então, o desempenho de um reator anaeróbio de fluxo ascendente preenchido com calcário, operando em escala de bancada, alimentado com substrato sintético de açúcares, operando em fluxo contínuo em condições mesofílicas por 859 dias. O reator demonstrou digestão anaeróbia estável da matéria orgânica, sem ocorrência de colapso no sistema, alcançando remoções de DQO superiores a 90%, com pH do efluente de $6,84 \pm 0,9$, e remoção média de DQO de 85% na fase de maior COV ($10,4\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), apresentando valores de pH de $7,19 \pm 0,35$. Em experimentos em batelada, o calcário demonstrou aplicabilidade em efluentes reais, permitindo remoção de DQO da vinhaça 50% superior que em sua ausência.

Palavras-chave: Reator anaeróbio; efluente agroindústria; alcalinidade; acidez volátil, pH.

ABSTRACT

BRAGA, A. F. M. (2010). *Development of anaerobic reactor for treatment of rapid acidification wastewaters. Campo Grande, 2010. 53 p. Federal University of Mato Grosso do Sul, Brazil (in Portuguese).*

Abstract

Effluents rich in carbohydrates are being produced by several agroindustries, but an efficient way to deal with these effluents is not established yet. Difficulties occur when trying to stabilize these effluents by means of anaerobic treatment in a single reactor, as their rapid acidification provokes a significant production of hydrogen, which hinders the action of the consortium of microorganisms involved in anaerobic degradation. Thus we evaluated the efficiency of a bench-scale up-flow anaerobic reactor filled with limestone and fed with a substrate composed of sugars, operating continuously under mesophilic conditions during a period of 859 days. The reactor demonstrated stable anaerobic digestion of the organic matter, without sudden reductions of efficiency, obtaining removal efficiencies of COD of more than 90%, with a pH of the effluent of 6.84 ± 0.9 , and an average COD removal efficiency of 85% during the phase in which the heaviest organic loading was applied ($10.4 \text{ g}_{\text{COD}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$), showing pH values of 7.19 ± 0.35 . In batch experiments, applicability of limestone in the treatment of real wastewaters was demonstrated, showing COD removal from vinasse to be 50% higher than when limestone was absent.

Keywords: Anaerobic reactor; agroindustry effluent; alkalinity; volatile organic acids, pH.

1. Introdução Geral

1.1 Efluentes Agroindustriais

A produção de etanol a partir de produtos agrícolas para uso como combustível alternativo tem atraído interesse mundial, tendo em vista o crescimento na demanda por recursos energia e o prognóstico de subida dos preços do gás natural e petróleo (Pant & Adholeya, 2007). No Brasil, a matéria-prima mais utilizada na produção de etanol é a cana-de-açúcar, que no processo de destilação do álcool produz a vinhaça, efluente com coloração escura, elevada carga orgânica e pH ácido. A vinhaça é produzida por indústrias sucroalcooleiras com DQO em torno de 22 – 100gDQO.L⁻¹ (Cabello et al., 2009; Zayas, 2007; Rajeshwari, 2000).

Outro efluente agroindustrial importante é a manipueira, rica em carboidratos. Ela é resultante do processamento da mandioca para a produção de fécula e farinha, sendo a fécula a segunda maior fonte de amido na alimentação humana, cujo consumo ocorre em todos os países proporcionalmente ao grau de desenvolvimento da nação (Nitschke & Pastore, 2006; Vilpoux, 2003). A manipueira apresenta demandas químicas de oxigênio (DQO) variando entre 6,2 gDQO.L⁻¹ (Pawlosky et al., 1991) e 11,52 gDQO.L⁻¹ (Feiden, 2001) para produção de fécula, chegando a alcançar 100 gDQO.L⁻¹ para a produção de farinha (Barana, 2000).

Além da alta carga orgânica, os efluentes citados apresentam grande pontencial poluidor por serem produzidos em grandes volumes. Segundo dados da Coopcana, apresentados por Cabello et al. (2009), uma usina de álcool produz, em média, 800 m³ de álcool por dia, que resultam por volta de 10.000 m³ de vinhaça, uma vez que para cada litro de álcool produzido são gerados de 10 a 15 litros de vinhaça. Para a manipueira gerada no processamento de mandioca para a produção de fécula, a relação é de 600 L por tonelada de raízes e, na produção de farinha, 300 L por tonelada de raízes (Cereda, 2000).

Os efluentes agroindustriais citados, apesar de produzidos em grandes volumes, são facilmente biodegradáveis, sendo geralmente tratados em sistemas de baixa tecnologia como as lagoas anaeróbias (Boncz et al. 2008) ou aplicados na fertirrigação de solos, com potencial de alteração de sua composição físico-química e contaminação do lençol freático e (Silva et al. 2007; Fioretto, 2000).

1.2 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) de matéria orgânica a metano é um processo biológico complexo realizado pela associação simbiótica direta e indireta de grupos de microrganismos, ligados pelo substrato que cada um utiliza e os produtos específicos que produz (Pohland, 1992).

Várias rotas metabólicas podem ser identificadas durante a DA, sendo o processo dividido em quatro fases. De acordo com Pavlostathis & Giraldo-Gomez (1991), primeiramente, os materiais orgânicos complexos são hidrolizados por enzimas extracelulares a produtos solúveis, de tamanho suficientemente pequeno para atravessar a membrana celular. Estes compostos solúveis são fermentados ou anaerobiamente oxidados a ácidos graxos voláteis (AGV), alcoóis, dióxido de carbono, hidrogênio e amônia. Os AGVs são convertidos a acetato, gás hidrogênio e dióxido de carbono. Por último, ocorre a metanogênese através do acetato e da redução do dióxido de carbono.

Para que a digestão anaeróbia seja eficiente, é importante que haja equilíbrio entre as taxas de reação nas primeiras fases (hidrólise e acidogênese) e as taxas de conversão dos produtos ácidos em metano e gás carbônico, pelos microrganismos acetogênicos e metanogênicos (Cohen, 1982). Uma vez que os microrganismos envolvidos em cada fase possuem características e requisitos ambientais diferentes, este equilíbrio é bastante delicado (Wang et al., 2009; Vavilin et al., 2008).

No caso de materiais orgânicos particulados, para um dado tempo de detenção, a taxa da hidrólise determina a máxima concentração de substrato potencial para metanogênese, o que determina a máxima taxa de crescimento específico possível (Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991).

Na fermentação de carboidratos e proteínas, a liberação de energia por elétron equivalente de substrato convertido é superior à liberada na fermentação de ácidos graxos voláteis (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991). Assim, os microrganismos envolvidos nas etapas iniciais são capazes de crescer com velocidade superior aos que atuam na etapa subsequente.

A energia requerida para a síntese microbiana é dividida em três partes: (1) energia livre liberada na conversão do doador de elétron ao piruvato (considerado um intermediário comum na síntese microbiana); (2) energia livre para a redução da fonte de nitrogênio à amônia; e (3) energia livre necessária para converter piruvato e amônia em biomassa (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991).

Como se pode observar na Tabela 1.1, a maior parte das reações acetogênicas não são termodinamicamente favoráveis, pois não há liberação de energia livre. No entanto, o consumo de H₂ e acetato por microrganismos metanogênicos estabelece uma relação de sintrofia que altera o quadro energético, permitindo, assim, a produção de energia suficiente para viabilizar o crescimento dos acetogênicos (Madigan et al., 2004). Essa relação sintrófica é demonstrada pelas reações 3, 4, 10, 11 e 14, que tomam como exemplo o caso do propionato, ácido intermediário resultante principalmente da degradação de carboidratos e proteínas, que, em média, 30% dos compostos orgânicos complexos iniciais são convertidos nesse ácido (Chernicharo, 2007).

Tabela 1.1 – Comparação energética entre reações envolvidas na digestão anaeróbia (Chernicharo, 2007).

Etapa	Reação	$\Delta G^{\circ'}$	Eq.
Acidogênese (I)	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$ glicose acetato	- 206 kJ/reação	1
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$ glicose propionato	- 358 kJ/reação	2
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 2H_2$ glicose butirato	- 255 kJ/reação	3
Acetogênese (II)	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ propionato acetato	+ 76,1 kJ/reação	4
	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$ propionato acetato	+ 72,2 kJ/reação	5
	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ butirato acetato	+ 48,1 kJ/reação	6
	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ etanol acetato	+ 9,6 kJ/reação	7
	$CH_3CHOHCOO^- + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$ lactato acetato	- 4,2 kJ/reação	8
	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$ bicarbonato acetato	-104,6 kJ/reação	9
Metanogênese (III)	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ acetato metano	- 31 kJ/reação	10
	$H_2 + \frac{1}{4} HCO_3^- + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} H_2O$ hidrogênio metano	- 33,9 kJ/reação	11
	$HCOO^- + \frac{1}{4} H_2O + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} HCO_3^-$ formiato metano	- 32,6 kJ/reação	12
	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$ bicarbonato metano	-135,6 kJ/reação	13

Pela equação global 14, encontramos que a conversão do propionato gera apenas 56,6 kJ/mol de energia por mol degradado, essa energia deve ainda ser repartida pelos três grupos envolvidos (acetogênicos, metanogênicos hidrogenotróficos e

metanogênicos acetoclásticos), resultando em baixas taxas de crescimento desses microrganismos.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$ (propionato) (acetato)	+ 76,1 kJ/reação	4
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$ (acetato) (metano)	- 31 kJ/reação	10
$3\text{H}_2 + 0,75 \text{HCO}_3^- + 0,75 \text{H}^+ \rightarrow 0,75 \text{CH}_4 + 2,25 \text{H}_2\text{O}$ (hidrogênio) (metano)	- 101,7 kJ/reação	11
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 1,75 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1,75 \text{CH}_4 + 1,25 \text{HCO}_3^- + 0,25 \text{H}^+$ (propionato) (metano)	- 56,6 kJ/reação	14

A maioria das arqueas metanogênicas isoladas de sistemas anaeróbios de tratamento e ambientes naturais anaeróbios são hidrogenotróficas, utilizam hidrogênio e compostos formados por um carbono, tais como monóxido de carbono, dióxido de carbono e formiato para produção de metano (Pohland, 1986). Porém, as metanogênicas acetoclásticas, capazes de utilizar o acetato como substrato, são responsáveis por 60 – 70% da produção de metano e correspondem a apenas dois gêneros (Conklin et al., 2008; Chernicharo, 2007). As espécies do gênero *Methanosarcina* são capazes de utilizar H_2/CO_2 , monóxido de carbono, metanol e metilaminas, além do acetato (Pohland, 1986). Esse gênero apresenta taxa de crescimento específico de 24 horas, quando o substrato é acetato (Chernicharo, 2007). No caso do gênero *Methanosaeta*, as espécies são capazes de utilizar apenas acetato e apresentam tempo de duplicação de 3,5 a 9 dias (Pohland, 1986; Chernicharo, 2007).

1.3 Efluentes de rápida acidificação

Efluentes cuja matéria orgânica é composta em sua maior parte por carboidratos, como amido, sacarose, maltose e lactose, 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 (Berg et al., 2004). Os microrganismos acidogênicos, responsáveis por essa etapa, possuem alta taxa de crescimento específico, $\mu_{\text{máx}}$ (Tabela 1.2). Dessa forma, efluentes com essas características são considerados de rápida acidificação.

Segundo Pohland (1986) a digestão anaeróbia de efluentes industriais solúveis com alta carga orgânica não requer hidrólise, nesses casos, a metanogênese se torna o fator limitante do tratamento e o potencial para formação descontrolada de AGV e

desequilíbrio do processo é particularmente alto. Já, no caso de materiais orgânicos particulados, para um dado tempo de detenção, a taxa da hidrólise determina a máxima concentração de substrato potencial para metanogênese (Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991), assim, o acúmulo de ácidos ocorre em menor velocidade, porém quando percebido pode implicar em maiores dificuldades para o restabelecimento do sistema.

Tabela 1.2 – Constantes cinéticas para vários substratos durante tratamento anaeróbio mesofílico

Substrato	Etapa	K_s (mg DQO/L)	$\mu_{\text{máx}}$ (d ⁻¹)
Carboidratos	Acidogênica	22,5 a 630	7,2 a 30
Ácidos de cadeia longa	Acetogênica	105 a 3.180	0,085 a 0,55
Ácidos de cadeia curta*	Acetogênica	12 a 500	0,13 a 1,20
Acetato	Metanogênica	11 a 421	0,08 a 0,7
	Acetoclástica		
H ₂ /CO ₂	Metanogênica	4,8 10 ^{-5†} a	0,05 a 4,07
	Hidrogenotrófica	0,6	

*Exceto acetato, †Valor da pressão (atm)

K_s = constante de saturação ou concentração de substrato, para a qual $\mu = \frac{1}{2} \mu_{\text{máx}}$

$\mu_{\text{máx}}$ = taxa de crescimento específico máxima; Y = coeficiente de produção de biomassa;

Fonte: Pavlostathis & Giraldo-Gomez (1991)

1.4 Problemas decorrentes da rápida acidificação em reatores anaeróbios

Pohland (1986) aponta a necessidade de uma fonte contínua de nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) para que o catabolismo da glicose ocorra, para tanto é necessário a reoxidação da NADH, produzida durante a fosforilação do gliceraldeído-3-fosfato e a descarboxilação oxidativa do ácido pirúvico a acetilcoenzima-A. Segundo o autor, esse processo é realizado através da redução de prótons para formar gás hidrogênio, o qual é posteriormente removido pelos microrganismos hidrogenotróficos. Quando o acúmulo de hidrogênio é superior à capacidade assimilativa conjunta dos hidrogenotróficos, faz-se necessário um método alternativo da disposição de elétrons para a regeneração da NADH (Pohland, 1986). Essa necessidade é satisfeita através da fermentação do piruvato a propionato, lactato e etanol, e/ou fermentação da acetilcoenzima-A a ácido butírico (Pohland, 1986).

Essas mudanças nos padrões metabólicos para rotas menos favoráveis resultam em mudança na proporção entre microrganismos produtores de AVGs (população

acidogênica e acetogênica) e consumidores (metanogênicas, bactérias redutoras de sulfato e bactérias redutoras de nitrogênio), aumentando a proporção de dióxido de carbono e gás hidrogênio no biogás. Assim, a pressão parcial de hidrogênio desempenha papel importante no controle da proporção de vários produtos intermediários das reações anaeróbias (Leitão et al., 2006).

Pohland (1992) plotou os cálculos termodinâmicos das reações anaeróbias típicas (algumas na Tabela 1.1) versus a pressão parcial de hidrogênio em um gráfico (Figura 1.1) e estabeleceu uma região denominada nicho metanogênico, faixa com pressão parcial entre 10^{-6} e 10^{-4} atm. Nessa região, as reações são termodinamicamente favoráveis, permitindo a coexistência entre microrganismos produtores e consumidores.

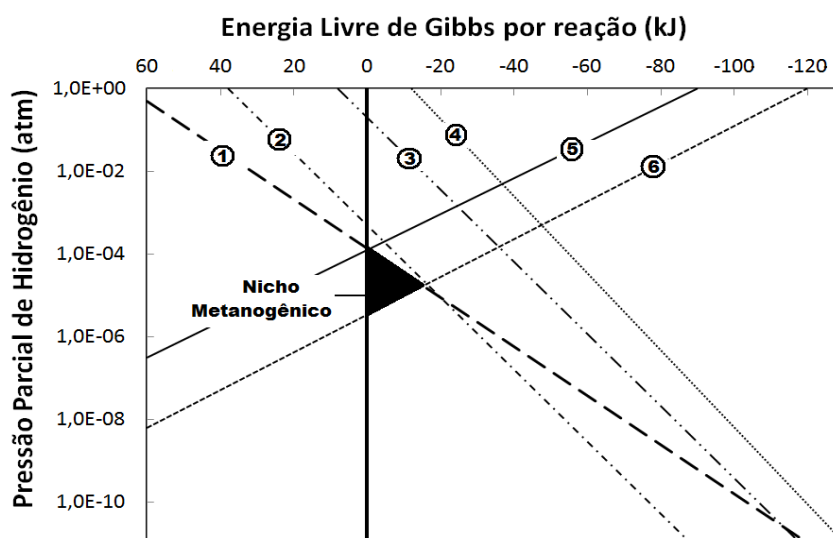


Figura 1.1 Representação gráfica da relação entre hidrogênio e a termodinâmica das reações anaeróbias. Legenda: (1) Oxidação do ácido propiônico a ácido acético; (2) Oxidação do ácido butírico a ácido acético; (3) Oxidação do etanol a ácido acético; (4) Oxidação do ácido láctico a ácido acético; (5) Respiração acetogênica do bicarbonato (CO_2); (6) Respiração metanogênica do bicarbonato. Adaptado de Pohland (1986).

Ao observarmos os valores de K_s das metanogênicas acetoclásticas na Tabela 1.2, notamos que estes são facilmente saturados do ponto de vista cinético (Chernicharo, 2007), possuem baixo valor de $\mu_{\text{máx}}$. Assim, se o acetato decorrente da degradação dos AGVs for produzido em elevados níveis, poderá não ser totalmente convertido, acumulando-se no sistema.

O acúmulo de H_2 e acetato inibem termodinamicamente a degradação de ácidos orgânicos mais reduzidos (propionato e butirato), uma vez que as reações acetogênicas

operam perto da condição de equilíbrio. Concentrações de propionato superiores a 900mg.L⁻¹ diminuem a atividade das bactérias acetogênicas, resultando em grande decréscimo na taxa de degradação dos AGV e sua consequente acumulação (Wang et al., 2009). Quando isso ocorre, a tendência é um acúmulo ainda maior de AGV e rápida queda de pH, por consumir a alcalinidade do sistema, impossibilitando, assim, o crescimento da arqueas metanogênicas e diminuindo o consumo de acetato, cessando completamente a produção de metano (Wang et al., 2009).

Os elevados valores de dióxido de carbônico encontrados em reatores sob estresse contribuem para aumentar a quantidade de ácido carbônico dissolvido, resultando em maior concentração de H⁺ no meio (Chernicharo, 2007).

Enquanto as arqueas metanogênicas têm suas atividades inibidas em ambientes com valor de pH abaixo de 6,0, as bactérias produtoras de ácidos se mostram bastante ativas em meios com pH até 4,5 (Chernicharo, 2007), demonstrando quantitativamente a concentração de H⁺ que pode interromper totalmente a produção de metano, sem prejudicar a produção de ácidos.

Assim, o pH, a alcalinidade e os ácidos graxos voláteis indicam as condições ácido-base do processo microbiológico de tratamento anaeróbio, e formam um índice que demonstra o equilíbrio entre os microrganismos produtores de hidrogênio e os metanogênicos (Pohland, 1992).

1.5 Medidas para controle da estabilidade da DA

1.5.1 Configuração de sistemas de tratamento

O objetivo dos sistemas de DA em fases separadas é incrementar a biodegradação pela separação controlada das principais reações envolvidas, com as reações de hidrólise e fermentação/acidificação contidas na primeira fase e as reações acetogênicas/metanogênicas na segunda, de forma a prover ambientes em condições ótimas para cada grupo de microrganismos (Fox e Pohland, 1994). Segundo os mesmos autores, a separação das fases apresenta desvantagens quando a acidificação do substrato que depende da sintrofia envolvendo as metanogênicas, podendo ter seu padrão metabólico alterado ou não ocorrer na primeira fase, além disso, o gás hidrogênio e parte do dióxido de carbono produzidos durante a acidificação não estarão disponíveis para as metanogênicas hidrogenotróficas.

Em tratamento de fase única, uma opção são reatores de fluxo em pistão, nos quais a mistura do fluido ocorre lateralmente, sem que haja mistura longitudinal, sendo assim, cada elemento do fluido deixa o reator na mesma ordem que entrou e é exposto ao tratamento pelo mesmo período de tempo (Ribas e Barana, 2003; Von Sperling, 1996). Assim, reatores com fluxo pistonado, favorecem também a separação espacial dos microrganismos, permitindo a manutenção das condições ideais para cada fase e, assim, contribuindo para a degradação de propionato e butirato mesmo em condições de estresse, explorando ao máximo o potencial de degradação da biomassa (Aquino e Chernicharo, 2005).

Outro aspecto que também deve ser considerado é a agregação da biomassa em biofilmes e em grânulos, pois propicia a complementação de nichos funcionais e a diversidade no reator, além de permitir maior proximidade entre os microrganismos do consórcio anaeróbio, diminuindo, assim, as resistências de transferência de massa, dos produtos intermediários dos organismos produtos para os consumidores, reduzindo, portanto, as inibições termodinâmicas (Aquino e Chernicharo, 2005).

1.5.2 Aplicação de agentes tamponantes

O incremento na alcalinidade no reator é outro fator que pode contribuir para a estabilidade do processo, pois aumenta a capacidade do sistema de neutralizar ácidos eventualmente acumulados e tamponar o pH.

Entre os produtos que podem ser utilizados para esse fim estão os que fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente (carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio) e os que reagem com gás carbônico para formar a alcalinidade a bicarbonato (cal hidratada e cal virgem), estes últimos apresentam o inconveniente de aumentar muito o pH quando a quantidade de gás carbônico é insuficiente para reagir com a cal (Chernicharo, 2007).

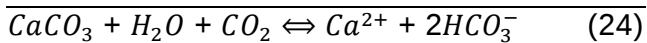
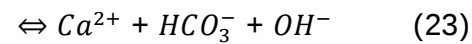
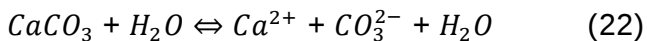
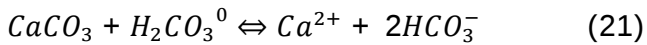
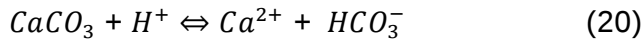
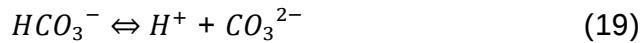
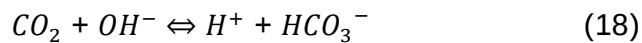
Uma alternativa de baixo custo para fornecer alcalinidade na forma de íons bicarbonatos (HCO_3^-) ao sistema é a adição de pedras de calcário ou dolomitos. Os calcários e dolomitos são rochas sedimentares carbonatadas compostas, basicamente, pelos minerais calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), respectivamente (Sampaio e Almeida, 2005). Em Mato Grosso do Sul há grandes reservas de rochas carbonáticas, como as exposições extensas e espessas no Planalto da Bodoquena e no Maciço do Urucum, em Corumbá, sendo exploradas para: fabricação de cimento e cal, utilização na indústria química e para uso como corretivo de solo (Boggiani et al., 1998).

Dois sistemas podem ser definidos para dissolução ou precipitação da calcita, de acordo com Dreybrodt et al. (1996). Se a solução está em contato com uma atmosfera que contenha CO₂, haverá fluxo de CO₂ para a solução, assim, o sistema é aberto. Entretanto, se o sistema for fechado com relação ao CO₂, este será consumido e sua concentração cairá.

Considerando estas definições e o fato dos reatores anaeróbios produzirem CO₂, podemos relacioná-los aos sistemas abertos, nos quais ocorrem as reações de dissolução da calcita (reações de 15 a 24) (Kaufmann e Dreybrodt, 2007).

As reações de conversão do dióxido de carbono em hidrogênio e bicarbonato (17 e 18) são dependentes do pH da solução, assim como as reações de dissolução da calcita (de 20 a 23) (Kaufmann e Dreybrodt, 2007).

Assim, de acordo com equação 24 (global) a diluição de 1 mol de CaCO₃ pode fornecer 2 mols de bicarbonato (HCO₃⁻) para ajudar na neutralização dos AGVs. Porém, as taxas de dissolução da calcita em solução aquosa contendo CO₂ são controladas pelas taxas de três processos: 1) cinética de dissolução da superfície do material, a qual depende da composição química da solução em contato com a rocha; 2) transporte dos materiais dissolvidos (Ca²⁺, HCO₃⁻ e CO₃²⁻) da superfície de contato para o meio, e do reagente (CO₂) do meio para essa superfície, através de mecanismo de difusão; 3) conversão do CO₂ em H⁺ e HCO₃⁻. A relação entre volume de solução e área superficial de reação, condições de fluxo (laminar ou turbulento) e a pressão parcial de dióxido de carbono (CO₂) também podem poder limitar o processo de dissolução da calcita (Kaufmann e Dreybrodt, 2007).



1.6 Estudos realizados com efluentes de rápida acidificação

Algumas pesquisas foram realizadas utilizando a separação de fases para tratamento da manipueira. Bonifácio et al. (1998) estudou um sistema composto por um reator acidogênico, seguido de um decantador, um tanque neutralizador e reator metanogênico. O pH do reator acidogênico era corrigido para 5,5 a 6,0 (NaOH), e o afluente do reator metanogênico era ajustado para pH entre 7,0 e 8,0. Os TDHs adotados para os reatores foram de 1 dia (reator acidogênico) e 4 dias (reator metanogênico), as concentrações de DQO aplicadas foram de 11 a 18 gDQO.L⁻¹ e remoção máxima de DQO ficou em torno de 95%.

Feiden (2001) conduziu uma pesquisa em reatores anaeróbios mesofílicos tipo UASB de fases separadas em escala piloto, tratando a manipueira de fecularia sem correção de pH. O melhor desempenho do sistema de duas fases foi obtido com COV média de 2,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, e TDH de 1,1 dia para a fase acidogênica e 3,3 dias para a fase metanogênica (pH no efluente igual 4,6 e 6,6, respectivamente). Nestas condições a remoção total do sistema foi de 77% para DQO (34% e 66%, acidogênico e metanogênico) e de 94% para cianeto livre.

Em estudo de Ribas (2003), a manipueira com DQO 36,4 gDQO.L⁻¹ em fases separadas, a autora alcançou remoção de 56,5% na DQO, utilizando reator metanogênico de leito fixo, preenchido com cilindros de PVC ($\varnothing$ 1,27cm e comprimento 2,0cm), com TDH de 3 dias. Esse reator era precedido por reator acidogênico preenchido com calcário (relação peso calcário e volume manipueira de 50%) com TDH de 1 dia para estabilizar a manipueira. Nesse mesmo estudo, a autora aponta o gasto com a utilização de calcário para tamponamento da digestão anaeróbia como 1,27% do gasto com NaOH para o mesmo fim.

Cabello et al. (2009) estudaram um reator anaeróbio de leito fluidizado com meio suporte de carvão ativado granular no tratamento de vinhaça, ajustando seu pH na entrada com NaOH e alcançando remoção de 57% na DQO, com COV de 12,6gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Para tratar o mesmo efluente com COV 2,6 vezes menor, Alves et. al.(2007) estudaram um reator anaeróbio horizontal de leito fixo, preenchido com fibra de casca de coco verde, utilizando NaHCO₃ para corrigir o pH da vinhaça na entrada e obtendo remoção de 95%.

Sousa et al. (2009), trataram vinhaça utilizando um reator de fluxo pistonado horizontal (relação comprimento/diâmetro igual a 10), inoculado com lodo de

tratamento de dejetos suínos e preenchido 50% de seu volume com pedras de calcário (granulometria entre 4,45 e 9,52 mm). O experimento foi conduzido por 129 dias, à temperatura ambiente, com TDH de 0,8 h variando a concentração de DQO afluente entre 3 e 12g.L⁻¹. Quando submetido à COV de 6,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, após 96 dias de experimento, sendo 19 dias em batelada para recuperação do choque de carga orgânica a que foi submetido o reator, o tratamento alcançou remoção máxima de DQO de apenas 47% e pH acima de 6,0.

Annachhatre e Amaty (2000) estudaram o tratamento da manipueira com COV máxima de 16 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ em reator UASB (Upflow anaerobic sludge blanket), o pH do afluente ao reator foi ajustado com NaOH e obteve-se remoção na DQO de 95%. Colin et al. (2006) em seu estudo sobre o tratamento da manipueira não ajustou o pH da água residuária, porém alcançou remoção de DQO de 87%. O autor utilizou um filtro anaeróbio de fluxo horizontal preenchido com bambu, com COV de 11,8 12,6gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e TDH de 9,5 horas.

Em estudo ainda não publicado deste grupo de pesquisa, efluentes líquidos de feculárias (manipueira) foram tratados em escala de bancada, utilizando um reator tipo calha, com fluxo horizontal e preenchida com calcário, para desenvolver a fase acidogênica e, em seguida, tratamento em reator UASB, evitando, assim, o colapso da fase metanogênica pela queda acentuada de pH (azedamento) dentro do reator metanogênico. Os resultados obtidos com um TDH médio de 2,5 dias foram bastante promissores e indicaram a possibilidade do tratamento completo da manipueira sem separação de fases, pois, além da estabilização do pH e produção de alcalinidade a calha demonstrou ser eficiente na remoção de matéria orgânica.

Assim, o presente trabalho buscou verificar o desempenho de um reator anaeróbio agora com fluxo vertical ascendente, também preenchido com meio suporte de calcário, em escala de bancada, visando à digestão anaeróbia em fase única para o tratamento de efluentes de rápida acidificação, utilizando substrato sintético, além de avaliar o processo de formação de alcalinidade a partir da dissolução do calcário para efluentes reais, manipueira e vinhaça.

1.7 Referências

- Alves, V. de M.; Lima, E. S. F.; Cabral, N. R. A. J.; Cattony, E. B. M. (2007) **Avaliação de lodo anaeróbio, proveniente de reator UASB tratando resíduo de cervejaria, como inóculo para Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) tratando vinhaça.** In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa.
- Annaschhatre, A.P.; Amatya, P.L. UASB Treatment of tapioca starch wastewater (2000). **Journal of Environmental Engineering**, 126 (12), 1149-1152.
- Aquino, S. F.; Chernicharo, C. A. L. (2005) Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, 10 (2), 152 – 161.
- Barana, A. C. (2000) **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica.** Botucatu. 95p. Tese (doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônomas, Universidade Estadual Paulista.
- Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. (2004) **Bioquímica.** 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan,.
- Boggiani, P. C.; Coimbra, A. M.; Riccomini, C.; Gesicki, A. L. D. (1998) Recursos minerais não-metálicos do Estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. **Revista do Instituto de Geociências**, 19, 31-41.
- Boncz, M. A., Bezerra, L. P., Ide, C. N., and Paulo, P. L. (2008) Optimisation of biogas production from anaerobic digestion of agro-industrial waste streams in Brazil. **Water science and**, 58(8), 1659-64.
- Bonifácio, A.L.E.; Costa, R.T.; Tavares, C.R.G.; Bergamasco, R. (1998) **Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos em processo com separação física de fases.** In: II Reunião Nacional de Microbiologia aplicada ao Meio Ambiente. Florianópolis.
- Cabello, P. E.; Scognamiglio, F. P.; Terán, F. J. C. (2009) Tratamento de vinhaça em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, 6(1), 321-338.
- Cereda, M.P. (2000) “Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca” In: Cereda, M.P., **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca.** São Paulo, Fundação Cargil, 13-37.
- Chernicharo, C.A.L. Reatores anaeróbios. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFMG, 2007.
- Colin, X.; Farinet, J.L.; Rojas, O.; Alazard, D. (2006) Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, 28 (8),1602-1607.

Conklin, A. S., Chapman, T., Zahller, J. D., Stensel, H. D., and Ferguson, J. F. (2008) Monitoring the role of acetoclasts in anaerobic digestion: activity and capacity. **Water Research**, 42(20), 4895-904

Dreybrodt, W., Lauckner, J., Zaihua, L., Svensson, U., and Buhmann, D. (1996) The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(18), 3375 – 3381

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

Fioretto, R. A. (2000)" Uso direto da manipueira em fertirrigação" in Cereda, M. P. , **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo, Fundação Cargil, 66 – 79.

Fox, P. and Pohland, F. G. (1994) Anaerobic treatment applications and fundamentals: substrate specificity during phase separation. **Water Environment Research**, 66(5), 716-724

Kaufmann, G. and Dreybrodt, W. (2007) Calcite dissolution kinetics in the system $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ at high undersaturation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 71, 1398-1410

Leitão, R. C., Haandel, A. C., Zeeman, G., and Lettinga, G. (2006) The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems : A review. **Bioresource Technology**, 97, 1105-1118

Mandigan, M. T.; Martinko, J. M.; Parker, J. (2004.) **Microbiologia de Brock**. 10 ed. São Paulo: Prentice Hall.

Nitschke, M. and Pastore, G. M. (2006) Production and properties of a surfactant obtained from *Bacillus subtilis* grown on cassava wastewater. **Bioresource Technology**, 97, 336-341

Pavlostathis, S. G., Giraldo-Gomez, E. (1991) Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Control**, 21 (5,6), 411 – 490.

Pawlosky, U.; Roda, L. S. A.; Tosin, M.; Heisler, I. (1991) **Curso de tratamento de efluentes industriais: industrialização da mandioca**. Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. 126p.

Pohland, F. G. (1986) Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, 28, 585 – 602

Pohland, F. G. (1992) Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications, and new horizons. In: MALINA, J. F.; POHLAND, F. G. (Ed.). **Design of anaerobic process for the treatment of industrial and municipal wastes**. V 7. USA: Technomic, p. 1 – 40.

Rajeshwari, K. V.; Kansal, B. A.; Lata, K.; Kishore, V. V. N. (2000) State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and sustainable energy reviews**, 4, 135 – 156.

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

Sampaio, J. A.; Almeida, S. L. M. Calcário e Dolomito - **comunicação técnica elaborada para edição do livro** – Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações (capítulo 15), p. 327 – 350, 2005. Disponibilizado na Internet: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-132-00.pdf>>

Silva, M. A., Griebeler, N. P., and Borges, L. C. (2007) Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 11(1), 108-114

Vavilin, V. A.; Fernandez, B.; Palatsi, J.; Flotats, X.. (2008) Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. **Waste Management**, 28 (6), 939-951.

Vilpoux, O. (2003)" Processos de produção de fécula de mandioca : comparação Brasil , Tailândia e China" in Cereda, M. P. , **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo, Fundação Cargil, 142 – 175

Von Sperling, M. (1996) **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios Básicos do Tratamento de Estogo**. Belo Horizonte: Departamento de engenharia Sanitária e Ambiental.

Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J., and Meng, L. (2009) Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. **Biomass and Bioenergy**, 33(5), 848-853.

Zayas, T., Romero, V., Salgado, L., Meraz, M., and Morales, U. (2007) Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. **Separation and Purification Technology**, 57(2), 270-276.

2. Tratamento de efluentes de rápida acidificação utilizando calcário como tamponante

Resumo

Efluentes ricos em carboidratos são produzidos por diversas agroindústrias, porém não está estabelecida uma tecnologia eficiente para seu tratamento. Esses efluentes apresentam dificuldade em ser estabilizados em sistema anaeróbio de fase única, pois a rápida acidificação provoca significativa liberação de hidrogênio no meio, dificultando a ação do consórcio microbiano envolvido na digestão anaeróbia. Avaliou-se, então, o desempenho de um reator anaeróbio de fluxo ascendente preenchido com calcário, operando em escala de bancada, alimentado com substrato sintético de açúcares, operando em fluxo contínuo em condições mesofílicas por 859 dias. O reator demonstrou digestão anaeróbia estável da matéria orgânica, sem ocorrência de colapso no sistema, alcançando remoções de DQO superiores a 90%, com pH do efluente de $6,84 \pm 0,9$, e remoção média de DQO de 85% na fase de maior COV ($10,4\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), apresentando valores de pH de $7,19 \pm 0,35$. Em experimentos em batelada, o calcário demonstrou aplicabilidade em efluentes reais, permitindo remoção de DQO da vinhaça 50% superior que em sua ausência.

Palavras-chave: Reator anaeróbio; efluente agroindústria; alcalinidade; acidez volátil, pH.

Abstract

Effluents rich in carbohydrates are being produced by several agroindustries, but an efficient way to deal with these effluents is not established yet. Difficulties occur when trying to stabilize these effluents by means of anaerobic treatment in a single reactor, as their rapid acidification provokes a significant production of hydrogen, which hinders the action of the consortium of microorganisms involved in anaerobic degradation. Thus we evaluated the efficiency of a bench-scale up-flow anaerobic reactor filled with limestone and fed with a substrate composed of sugars, operating continuously under mesophilic conditions during a period of 859 days. The reactor demonstrated stable anaerobic digestion of the organic matter, without sudden reductions of efficiency, obtaining removal efficiencies of COD of more than 90%, with a pH of the effluent of 6.84 ± 0.9 , and an average COD removal efficiency of 85% during the phase in which the heaviest organic loading was applied ($10.4\text{g}_{\text{COD}}.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), showing pH values of 7.19 ± 0.35 . In batch experiments, applicability of limestone in the treatment of real wastewaters was demonstrated, showing COD removal from vinasse to be 50% higher than when limestone was absent.

Keywords: Anaerobic reactor; agroindustry effluent; alkalinity; volatile organic acids, pH.

2.1 Introdução

Efluentes agroindustriais como a vinhaça, gerada na produção de etanol para uso como combustível alternativo, e a manipueira, resultante do processamento da mandioca para a produção de fécula e farinha, apresentam grande potencial poluidor (Cabello et al., 2009; Zayas, 2007; Rajeshwari, 2000; Barana, 2000; Pawlosky et al., 1991). Efluentes agroindustriais desse tipo são facilmente biodegradáveis, devido à elevada proporção de carboidratos em sua composição. Porém esses efluentes são geralmente tratados com sistemas de baixa tecnologia, como lagoas anaeróbias (Boncz et al. 2008) ou aplicados na fertirrigação de solos, com potencial de alteração de sua composição físico-química e contaminação do lençol freático (Silva et al. 2007; Fioretto, 2000).

Como alternativa, o tratamento utilizando processo anaeróbio resulta no tratamento dos efluentes e na produção de biogás. O biogás pode ser utilizado para a produção de energia elétrica, devido à alta concentração de metano, em torno de 70% segundo Chernicharo (2007). Assumindo o metano com poder calorífico de 35800 kJ.m^{-3} , o poder calorífico do biogás está em torno de 25000 kJ.m^{-3} . Assim, o aproveitamento energético varia de 6,25 a 10 kWh.m^{-3} , segundo Jordão et al. (1995). Salomon e Lora (2005) apontam que a vinhaça gerada na produção de etanol no Brasil tem potencial para gerar 879,96 MW/ano, utilizando grupo gerador de 80kW com rendimento de 29%.

Efluentes cuja matéria orgânica é composta em sua maior parte por carboidratos, são fermentados rapidamente, especialmente a glicose (Berg et al., 2004) e, devido às diferenças cinéticas dos grupos de microrganismos anaeróbios e à termodinâmica das reações envolvidas, a metanogênese pode se tornar o fator limitante do tratamento, ocorrendo formação de AGV à taxa superior ao seu consumo, levando ao acúmulo de AGV no sistema, perda de alcalinidade e queda no pH, que abaixo de 6,0 inibe a atividade das metanogênicas sem prejudicar as acidogênicas (Aquino e Chernicharo, 2005; Pohland, 1986).

As tecnologias atualmente desenvolvidas buscam prover ambientes em condições ótimas para cada grupo de microrganismos envolvidos na DA separando fisicamente as reações de hidrólise e fermentação/acidificação, realizadas na primeira fase, das reações acetogênicas/metanogênicas na segunda (Feiden; 2001; Bonifácio et al., 1998; Fox & Pohland, 1994). Outros estudos utilizam reatores horizontais de fluxo pistão e/ou biomassa aderida, para em fase única permitir a formação de nichos separados dos microrganismos (Cabello et al., 2009; Alves et. Al., 2007; Colin et al.,

2006; Annachhatre & Amatya, 2000). Contudo, na maior parte dos estudos é necessário ainda a elevação do pH inicial dos efluentes para tornar possível o processo completo da digestão anaeróbia. Em um reator em escala real, a adição de alcalinizantes deve ser automatizada para que não ocorra desequilíbrio do pH do meio, o que encarece a implantação e manutenção, também aumentando o risco de falência do processo em caso de falha no sistema.

Portanto, propõe-se um processo em que o efluente percorra um leito de calcário desencadeando reações de dissolução dos carbonatos em função da produção de ácidos decorrentes das fases iniciais da digestão anaeróbia. Como produto dessas reações, o bicarbonato reage com os ácidos gerados na digestão anaeróbia, consumindo os íons H^+ e impedindo que o pH decresça, tamponando o sistema.

A principal característica dessa tecnologia consiste na dissolução gradual das pedras de calcário, conforme a necessidade de neutralização dos ácidos formados, dispensando controle rigoroso que envolve a adição de substância tamponantes. Desta forma, o ambiente torna-se propício ao desenvolvimento das demais fases da digestão anaeróbia, resultando, ao final do processo, na produção do gás metano (CH_4) em um único reator. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de um reator anaeróbio de fluxo ascendente preenchido com calcário, operando em escala de bancada, com fluxo contínuo por 859 dias com efluente sintético e a capacidade tamponante do calcário em efluentes reais.

2.2 Material e Métodos

O experimento foi composto de 3 testes. O teste preliminar foi desenvolvido para se observar o potencial de tamponamento do calcário utilizando-se substrato sintético. Em seguida iniciou-se o experimento contínuo em reator anaeróbio de fluxo vertical ascendente (RV), com duração de 859 dias. Por último, testes em batelada foram executados para se comparar o desenvolvimento do processo com substrato sintético e efluentes industriais (vinhaça e manipueira) e quantificar a dissolução do calcário atuando como agente tamponante.

2.2.1 Substrato sintético

O substrato sintético utilizado em todos os testes era baseado em solução de açúcares composta por 13% de glicose e 87% de sacarose (açúcar comercial) para reproduzir a composição orgânica da manipueira (Damasceno et al., 2000).

2.2.2 Solução de nutrientes

A solução concentrada de nutrientes 1 (SCN1) utilizada era de acordo com o descrito em Paulo et al. (2002), porém 15 vezes concentrada. Ao longo do experimento contínuo verificou-se precipitação de nutrientes na mangueira antes da entrada do reator. Dessa forma, a partir do dia 405 o reator passou a ser alimentado com uma nova solução (SCN2), baseada na necessidade mínima de nutrientes (Lettinga apud Chernicharo, 2007), considerando a DQO de entrada de 16g.L^{-1} . A solução obtida continha (g.L^{-1}): NH_4Cl (9,0681), K_2HPO_4 (1,5375), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,9697), CaCl_2 (0,2021), extrato de levedura (2,0000), EDTA dissódico (2,0000), 2mL.L^{-1} de solução de ferro e 2mL.L^{-1} de solução de micronutrientes. A solução de ferro continha $95,4670\text{g.L}^{-1}$ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A solução de micronutrientes era composta por (g.L^{-1}): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,4339), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,3169), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,2086), ZnCl_2 (1,3695), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,7893), CuCl (0,1706), H_3BO_3 (0,6872), Na_2SeO_3 (0,1538). Ambas soluções de ferro e micronutrientes ainda continham $1,000\text{g.L}^{-1}$ de EDTA dissódico e 1% de HCl 37%.

2.2.3 Manipueira

A manipueira era proveniente de uma farinheira com produção artesanal localizada no município de Sidrolândia – MS. O efluente foi coletado na caixa de retenção, abaixo das prensas de massa ralada e transportado até o laboratório em Campo Grande. Após uma hora de decantação, para remoção do amido residual, o sobrenadante foi transferido para outro recipiente, homogeneizado e armazenado em garrafas PET à temperatura de -18°C . A manipueira bruta decantada apresentava DQO de $40,4\text{g.L}^{-1}$ e pH de 4,54. Para o preparo dos testes, a manipueira foi descongelada à temperatura ambiente e diluída com água de torneira até a obtenção da DQO desejada.

2.2.4 Vinhaça

A vinhaça era procedente da Usina SAFI Brasil Energia, no município de Nova Alvorada do Sul, MS. Este efluente foi coletado no tanque de destilação a altas temperaturas (em torno de 80°C) com pH de 4,1 e DQO bruta de $22,0\text{gDQO.L}^{-1}$. Após seu resfriamento a vinhaça foi transferida para garrafas PET e estas armazenadas a uma temperatura de -18°C .

2.2.5 Calcário

O calcário dolomítico utilizado era proveniente da região de Bonito/MS/Brasil, apresentava densidade específica de $2,91\text{kg.L}^{-1}$, encontrada através do ensaio descrito em Associação Brasileira de Normas Técnicas (2003). As pedras foram divididas em três granulometrias (Tabela 2.1), cuja dimensão máxima de cada grupo era determinada pelo diâmetro da peneira ABNT pela qual as pedras atravessavam e a dimensão mínima pelo diâmetro da peneira ABNT na qual as pedras ficavam retidas.

Tabela 2.1 – Divisão granulométrica das pedras de calcário.

Granulometria	Dimensão máxima (mm)	Dimensão mínima (mm)
I	19,1	12,7
II	12,7	9,5
III	9,5	6,3

2.2.6 Teste preliminar

O teste foi realizado em recipientes de 250 mL cobertos com filme de PVC, mantidos em estufa com temperatura em torno de 30°C , para avaliar o comportamento do pH. Os recipientes foram divididos em diferentes concentrações iniciais de DQO (variação de 16, 32 e 64g.L^{-1}) e inoculados com 5 gotas de manipueira, cujo pH baixo indica a presença de microrganismos. Utilizou-se calcário com granulometria I, sendo mantida a solução de nutrientes - SCN1 em todos os testes. Os testes com a utilização de calcário foram realizados em duplicata.

2.2.7 Experimento contínuo

O RV, dotado de um separador trifásico semelhante ao adotado em reatores tipo UASB, foi confeccionado em plástico, com um volume total de 1,270L (diâmetro de 8,2 cm e altura de 24cm, para obter relação altura/ largura igual a 3) e preenchido com 1,553kg de pedras de calcário dolomítico com granulometria I, ocupando 42% do volume do reator, resultando em um reator com volume útil de 0,736L. O substrato sintético que alimentava o reator ficava armazenado em uma geladeira (4°C) e era bombeado ao reator através de uma bomba peristáltica (Dosamini 500, Provitec, Brasil), unindo-se a uma solução concentrada de nutrientes (SCN1 foi utilizada até o dia 405, depois foi utilizada a SCN2) dosada em linha, antes da entrada no fundo do reator. A

solução de nutrientes concentrada era diluída em torno de 17,3 vezes ao juntar-se ao substrato afluente.

O período de operação foi dividido em 4 fases, além da fase de partida. A Tabela 2.2 mostra as condições de operação do reator ao longo do experimento. O reator foi mantido em estufa com temperatura controlada, variando de acordo com as etapas de operação. Não foi utilizado inóculo para a partida do reator, para que fosse possível observar o desenvolvimento da biomassa nas condições estabelecidas. A DQO afluente adotada no início do experimento foi de 4g.L^{-1} , sendo gradualmente elevada até atingir 16g.L^{-1} com 188 dias de operação e mantendo-se assim até o fim do experimento. Como o reator não foi inoculado, durante a partida buscou-se estimular o crescimento de biomassa. Até o dia 174, baixas cargas orgânicas volumétricas (COV) foram aplicadas ($1,7\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), após esse período, a COV foi aumentada atingindo um pico de $10,2\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ do dia 188 até o 244, a partir do qual operou-se com a COV próxima a adotada na fase I.

Tabela 2.2– Condições de operação do reator (RV) ao longo dos 859 dias de experimento.

Etapas (dias)	Partida 0 - 307	Fase I 308 - 433	Fase II 434 - 657	Fase III 658 - 734	Fase IV 375 - 859
TDH (dia)	$4,7 \pm 13,2$	$2,6 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$
Temperatura (°C)	$29,3 \pm 2,4$	$29,8 \pm 3,2$	$37,7 \pm 2,4$	$37,4 \pm 1,9$	$39,1 \pm 2,1$
COV ($\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	$8,0 \pm 2,8$	$6,0 \pm 0,8$	$6,4 \pm 0,6$	$7,7 \pm 0,8$	$10,4 \pm 2,0$

O gás produzido no reator era conduzido a um medidor de vazão de gás por pulso (Boncz et al., 2008) e após, a percentagem de CO_2 no biogás era determinada a partir do detector de CO_2 Madur MadIR. O pH no interior do reator era medido por uma sonda (DME-CV2, Digimed, Brasil) colocada acima do separador trifásico. A temperatura da estufa era monitorada por um sensor de temperatura desenvolvido por Boncz et al. (2008). Esses equipamentos estavam conectados a um sistema on-line experimental (“Guardian 1.2”), especializado na captação e processamento dos dados de composição e volume de biogás produzido, temperatura e pH (Boncz et al., 2008). As amostras para as análises físico-químicas foram coletadas na entrada (recipiente mantido na geladeira) e saída do reator, duas vezes por semana.

2.2.8 Experimento batelada

Foram realizados dois testes em batelada (A e B) para avaliar o efeito tampão do calcário na degradação anaeróbia de diferentes substratos (substrato sintético, manipueira e vinhaça).

Inóculo

A suspensão utilizada como inóculo nos testes foi coletada em reator anaeróbio tratando manipueira (Oliveira, 2007) e armazenada em recipiente fechado a $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Antes de inocular as garrafas de reação, a suspensão foi ativada por 30 dias com substrato sintético de açúcares de 16gDQO.L^{-1} e SCN2 diluída 4 vezes. Nesse período, a suspensão foi mantida em condições anaeróbias e temperatura de $40,0 \pm 0,7^\circ\text{C}$, sendo agitada manualmente uma vez ao dia e o gás produzido liberado para o exterior com auxílio de uma agulha. A concentração de sólidos voláteis totais (SVT) na suspensão era $30,5\text{g.L}^{-1}$.

Teste A

O teste foi realizado em triplicata, em garrafas de vidro de 270mL, com 20% de head space. Cada garrafa foi inoculada com 2 mL de suspensão, resultando na concentração de $0,28\text{gSVT.L}^{-1}$. O teste foi realizado com calcário e material inerte (garrafas controle), utilizando diferentes substratos, conforme mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Condições do teste A.

Substrato	DQO (g.L^{-1})	Agente tamponante
Sintético de açúcares e SCN2	$17,4 \pm 0,4$	Calcário granulometria II
Sintético de açúcares e SCN2	$17,4 \pm 0,4$	Calcário granulometria III
Sintético de açúcares e SCN2	$17,4 \pm 0,4$	Material inerte
Manipueira	$17,8 \pm 1,8$	Calcário granulometria II
Manipueira	$17,8 \pm 1,8$	Material inerte
Vinhaça	$16,3 \pm 0,0$	Calcário granulometria II
Vinhaça	$16,3 \pm 0,0$	Material inerte

A SCN2 foi diluída 4 vezes e os substratos tiveram seu pH neutralizado com NaOH antes de serem utilizados. Adicionou-se nas garrafas de calcário com granulometria II e III, respectivamente 21,6 e 20,3g, e nas garrafas controle, 3,9g de material inerte, de forma que o volume de substrato e, consequentemente, a carga orgânica fossem os mesmos em todas as garrafas. Após o fechamento das garrafas com tampas de borracha butírica e anéis metálicos realizou-se a purga gasosa com N_2 no

caso das garrafas controle, e purga com mistura gasosa de 70% N₂ e 30% CO₂ para as demais. As amostras eram coletadas utilizando-se seringa de plástico, sendo devolvidas às garrafas quando era analisado apenas o pH. As garrafas eram mantidas em estufa à uma temperatura média de $37,0 \pm 3,9$ °C. O experimento teve duração de 99 dias.

Teste B

Utilizou-se dois potes para aspiração com tampa dutos de saída (Samavidros, Brasil) com volumes totais de 3250mL, sendo 20% destes volume de head space. Adicionou-se 260g de calcário dolomítico com granulometria I em cada garrafa. Foi utilizado 30 mL de suspensão como inóculo, resultando em concentração de sólido voláteis totais (SVT) de $0,35\text{gSVT.L}^{-1}$. Os substratos utilizados foram: substrato sintético e a SCN2 (diluída 4 vezes), com DQO igual a $17,4 \pm 0,4\text{gDQO.L}^{-1}$, e manipueira diluída, com DQO $17,8 \pm 1,8\text{gDQO.L}^{-1}$. Os pHs dos substratos foram ajustados para 7 com NaOH 6N antes de serem utilizados.

Os potes foram fechadas com tampas de borracha, dotadas de um tubo para saída do gás produzido e outro para a retirada de amostras líquidas, sendo fixadas com auxílio de uma abraçadeira de metal. O tubo de saída do biogás permanecia conectado ao sistema de medição de metano por deslocamento de líquido, composto por solução de 16% de NaOH para a remoção de CO₂. O tubo de coleta de amostras líquidas permanecia fechado, sendo aberto apenas para a coleta da amostra com auxílio de uma seringa de 20mL. Após a coleta da amostra, era adicionado gás inerte (N₂) para manter em equilíbrio as pressões interna e externa aos potes.

Antes do início do experimento, foi realizada a troca da fase gasosa dos potes com mistura gasosa de 30% CO₂ e 70% N₂. As garrafas foram mantidas em uma cúpula de acrílico com temperatura controlada em $36,5 \pm 3,4$ °C e eram agitadas manualmente 1 vez por dia. Nos dias de coleta, após a agitação esperava-se 2 horas para a sedimentação da suspensão inóculo e, em seguida, retirava-se a amostra. O experimento durou 45 dias para a garrafa de açúcar, pois sua DQO reduziu 78% nesse período, e 78 dias para a garrafa com manipueira.

2.2.9 Análises

Os parâmetros físico-químicos analisados para os experimentos contínuo e batelada foram: acidez volátil (AV); alcalinidade parcial (bicarbonato) (AP); alcalinidade intermediária (dos ácidos voláteis) (AI); alcalinidade total (AL); DQO; cálcio total; pH e relação AV/AL. Em todos os experimentos, foram realizadas

medições, coletas simples e análises preconizadas por APWA (2005). As análises de acidez volátil e de alcalinidade foram realizadas segundo Silva (1977) e Ripley et al. citado por Chernicharo (2007), respectivamente.

2.3 Resultados

2.3.1 Teste preliminar

A acidificação do substrato sintético de açúcares é extremamente rápida, atingindo valores de pH abaixo de 5 nos dias 3, 2 e 1, para as concentrações de DQO 16, 32 e 64 g.L⁻¹, respectivamente (Figura 2.1).

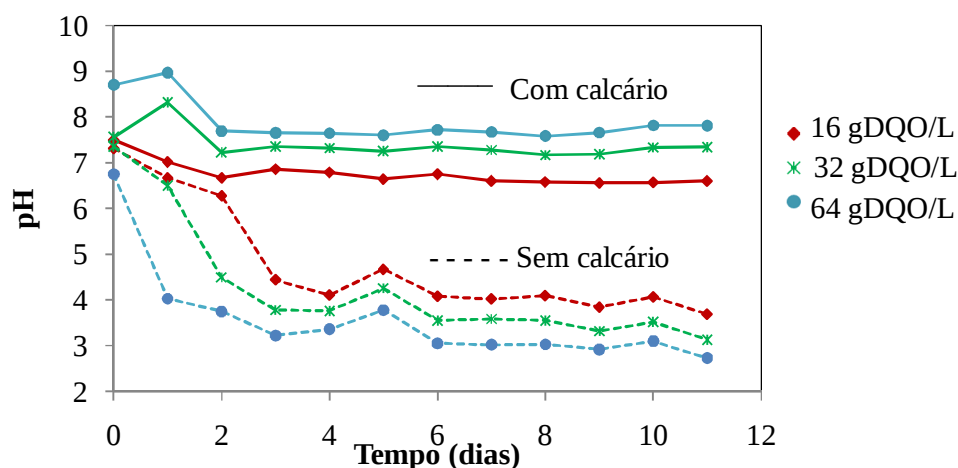


Figura 2.1 – pH do substrato sintético de açúcares durante processo de acidificação.

A capacidade de tamponamento do calcário é demonstrada ainda na Figura 2.1, pois, apesar de pequenas quedas de pH no 2º dia, os valores médios nas concentrações 16, 32 e 64 gDQO.L⁻¹, foram, respectivamente, 6,76; 7,39 e 7,88. Os valores de pH ao final do teste apresentavam quedas de pH de apenas 11,9; 2,8 e 10,2%, respectivamente para as concentrações citadas.

2.3.2 Experimento contínuo

O experimento contínuo teve duração de 859 dias. No início da operação o reator possuía pH 7,6 em seu interior, porém esse parâmetro apresentou queda contínua e após 46 dias, verificou-se pH inferior a 6, permanecendo assim 79% do tempo durante a partida (Figura 2.2).

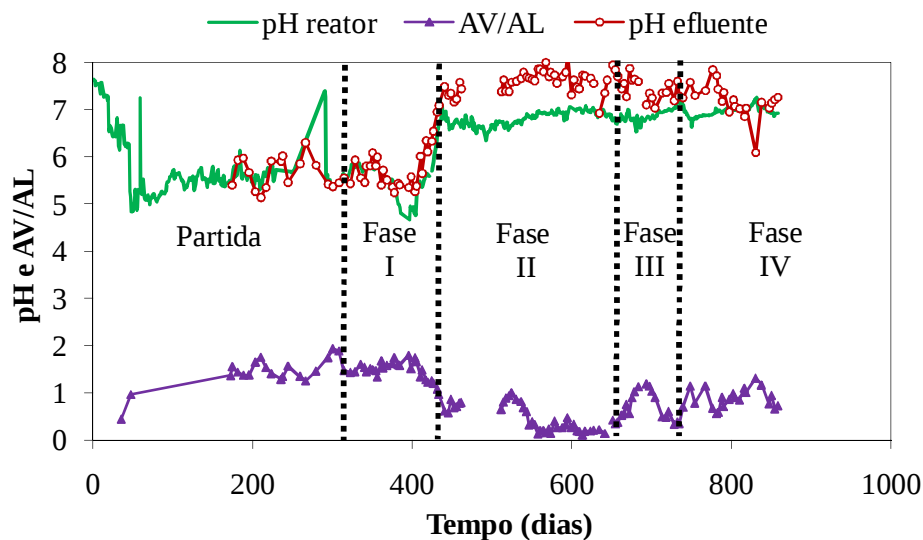


Figura 2.2 – Comportamento do pH do RV nas diferentes fases.

No dia 172, o efluente apresentava acidez volátil de $4010 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$, indicando a existência de biomassa acidogênica bastante ativa, porém com remoção de apenas 27% da DQO afluente (Figura 2.3). Verificou-se nessa etapa, grande oscilação nos valores de remoção de DQO, porém apenas três pontos representam valores superiores a 40%.

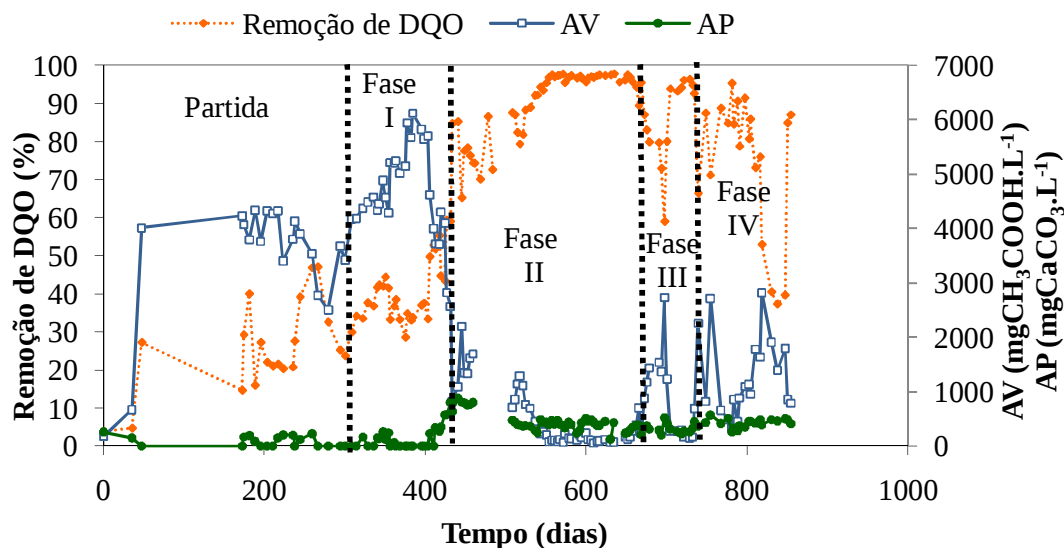


Figura 2.3 – Remoção de DQO e tamponamento do RV nas diferentes fases.

A fase I foi marcada pela acidificação do reator com baixa atividade metanogênica, como indica a Figura 2.3. A acidez volátil foi em média $4893 \pm 696 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ do dia 361 ao 405, com pico de $6116 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ no dia 395.

Durante esse mesmo período, a remoção média de DQO foi $35,9 \pm 5,0\%$, com ausência de alcalinidade parcial e pH médio de $5,1 \pm 0,3$ no interior do reator (Figura 2.2).

Após a troca da solução de nutrientes (SCN2) no dia 405, observou-se tendência ao decréscimo na acidez volátil e aumento na alcalinidade parcial, pH e remoção de DQO, que passou para $49,9 \pm 8,3\%$. Contudo, a média da relação AV/AL foi $1,5 \pm 0,1$ durante toda a fase I.

A fase II se destaca pelas maiores remoções de DQO e maior estabilidade, sendo que do dia 553 ao final desta fase, o reator apresentou remoção média de matéria orgânica de $96,8 \pm 0,7\%$, implicando em efluente com DQO média de $0,5 \pm 0,1 \text{ g.L}^{-1}$. Além disso, a acidez volátil média se manteve em $128 \pm 50 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$, com relação AV/AL média igual a $0,25 \pm 0,10$.

A partir da fase II, a temperatura da estufa esteve em torno de 38°C , cerca de 8°C superior a adotada nas fases anteriores (Tabela 2.2), e o pH no interior do reator se manteve próximo em torno de 7 (Figura 2.2), valor propício à atividade das arqueas metanogênicas. A presença de alcalinidade parcial também é verificada nas três fases, com médias de 448 ± 170 , 322 ± 82 e $423 \pm 77 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. No entanto, o aumento das COVs impostas ao reator nas fases III e IV, causaram instabilidade mesmo com alcalinidade suficiente para tamponar o pH do meio.

Durante a fase III, houve aumento gradativo da acidez volátil e relação AV/AL, alcançando $1175 \pm 20 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ e 1,02, respectivamente, no dia 678, e diminuição para 80% na remoção de DQO no dia 683. Contudo o sistema apresentou capacidade de reagir ao desequilíbrio, retornando a relação AV/AL de 0,5 e remoção de DQO de 93% no dia 713.

Ao longo de toda a fase IV ocorreram oscilações na remoção de DQO e acidez volátil, com queda na média de remoção de DQO de 10% e relação AV/AL média de $0,88 \pm 0,21$, não atingindo em nenhum momento valor inferior a 0,5. No entanto, após a ocorrência de choque hidráulico (TDH caiu de 1,5 para 1,2) a remoção de DQO caiu para valores inferiores a 50% por 20 dias (do dia 830 ao 850) até restabelecer o valor de 85%.

Com relação à porcentagem de CO_2 no biogás (Figura 2.4), os maiores valores coincidiram com os períodos mais instáveis. Do dia 372 ao 517, transição entre as fases I e II, ocorreu grande oscilação na concentração de CO_2 no biogás, com média de $33,3 \pm 28,9\%$. No final da fase IV (a partir do dia 820), o biogás continha, em média, $80,8 \pm 25,9\%$.

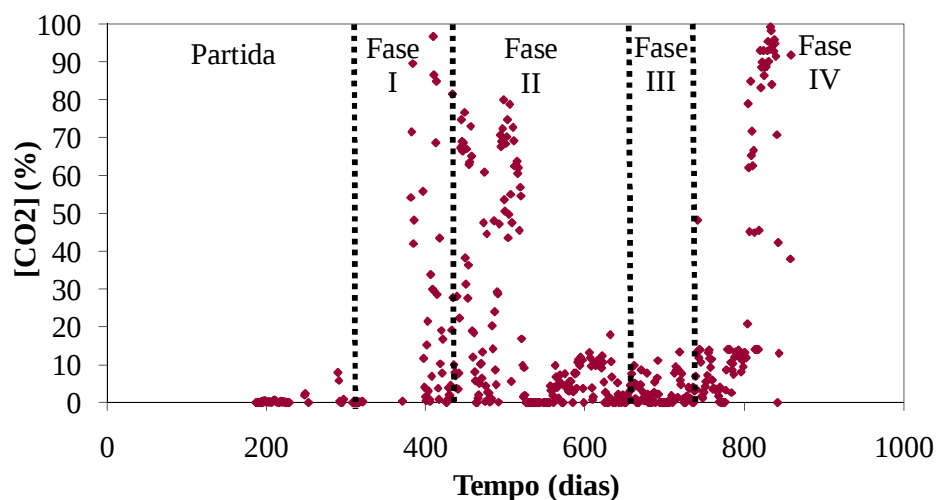


Figura 2.4 – Concentração de CO₂ no biogás produzido pelo reator.

Como tentativa de estimar a COV removida convertida à metano, utilizou-se os valores de vazão de gás (não apresentados) e considerou-se a porcentagem de CH₄ como a parcela complementar à concentração de CO₂ no biogás, obtendo-se a Figura 2.5.

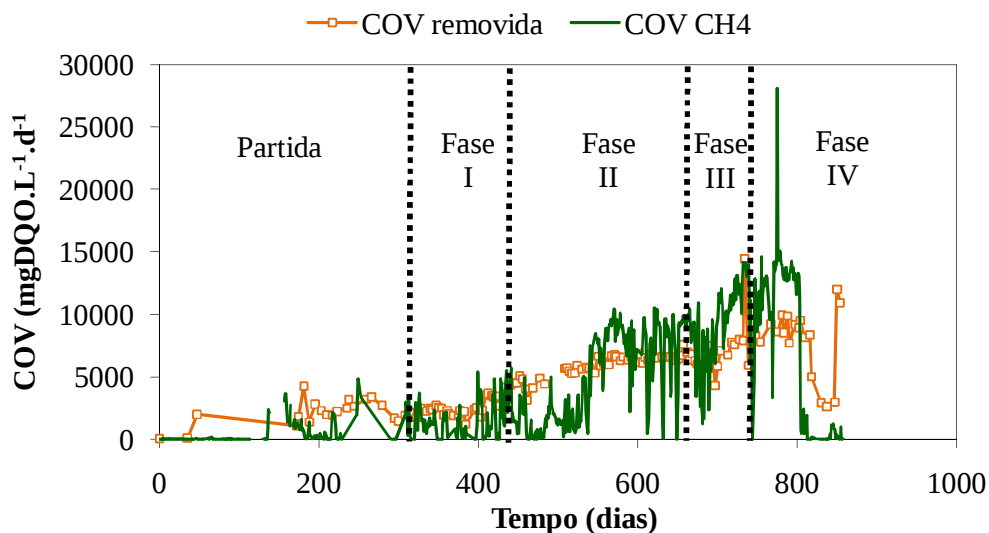


Figura 2.5 – Comparação entre a COV removida e a COV estimada pela produção de gás.

A partir do dia 700, a concentração de cálcio no efluente passou a ser analisada, devido à presença de precipitados e os resultados se mostraram proporcionais à acidez

volátil. Os resultados de cálcio foram correlacionados com a acidez volátil utilizando o software Microsoft Excel®, encontrando-se coeficiente igual a 0,90. Fazendo regressão potencial do cálcio em função da acidez volátil foi encontrada a função mostrada na Figura 2.6, com coeficiente R= 0,94.

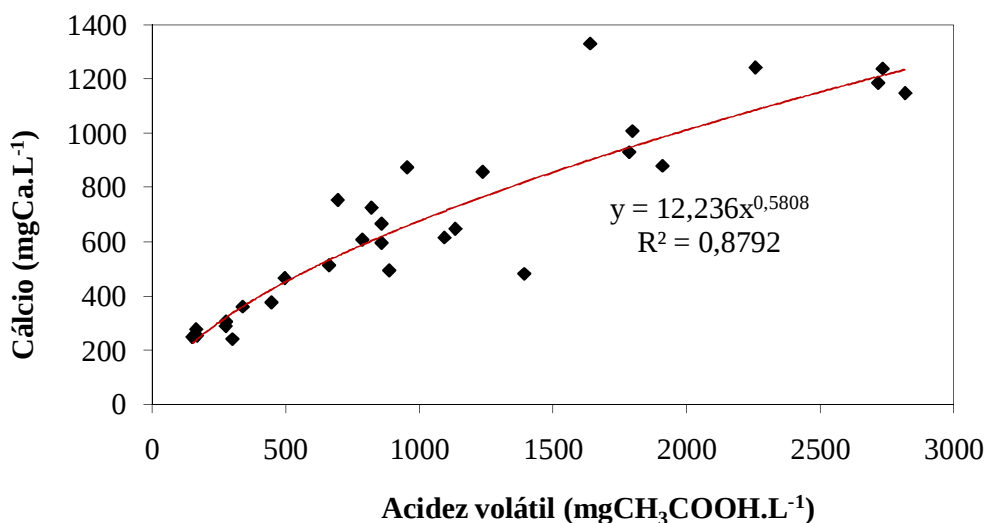


Figura 2.6 – Correlação entre acidez volátil e cálcio no efluente.

Para avaliação do consumo de calcário durante o experimento contínuo, os valores de cálcio nas fases onde esse parâmetro não foi analisado foram obtidos a partir da regressão feita com os dados de cálcio e acidez volátil (Figura 2.6). Verificou-se que 0,781 g de calcário foram dissolvidos durante os 859 dias de operação, ou seja, 50% do calcário inicial, sendo que 73% desse consumo ocorreu até o dia 433, período de partida e fase I, marcados por grande acidez e baixas remoções de DQO. Assim, o consumo médio de calcário foi de 0,23kg de calcário por 100L de efluente tratado.

2.3.3 Teste batelada A

Todos os testes foram iniciados com pH 7,0. Após 1 dia de experimento, as garrafas com vinhaça apresentaram pH em torno de 5,3 e, naquelas com substrato sintético, o pH caiu para cerca de 4,8 na presença de calcário e 4,1 em sua ausência (Figura 2.7). Na ausência de tamponamento, o pH se estabilizou em 3,3 no 10º dia, quando o substrato era sintético, e no caso da vinhaça, o pH apresentou declínio constante atingindo o valor 4,9 no dia 10 e encerrando o experimento com 4,7. Com a utilização de calcário, no dia 3 o pH nas garrafas com substrato sintético já estava em

torno de 5,4, aumentando gradativamente, enquanto o pH da garrafa com vinhaça manteve-se no mesmo patamar, apresentando aumento apenas com 25 dias.

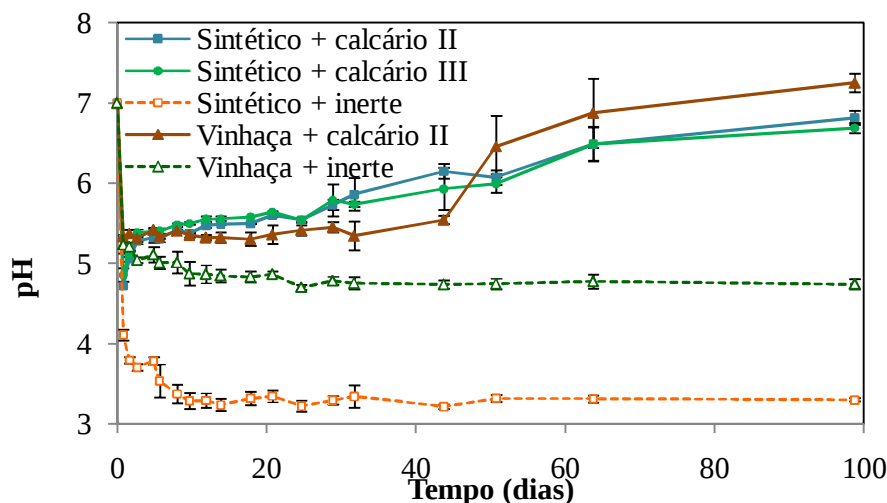


Figura 2.7 – Monitoramento do pH do teste batelada A.

O consumo de DQO foi insatisfatório na ausência de calcário. Conforme mostrado na Figura 2.8 as remoções mais significativas ocorreram entre os primeiros 6 dias, atingindo $6,9 \pm 1,5\%$ para o substrato sintético e $24,8 \pm 0,1\%$ para a vinhaça. Calculando a DQO consumida por biomassa (SVT) por dia, obtemos que nesse período as taxas de remoção foram $0,75$ e $2,52 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectivamente para o substrato sintético e vinhaça. Ao final dos 99 dias de experimento, as remoções atingiram apenas $18,8 \pm 1,0$ e $36,1 \pm 4,1\%$ para substrato sintético e vinhaça, com as taxas de remoção de DQO em média $0,08 \pm 0,03$ e $0,05 \pm 0,04 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectivamente.

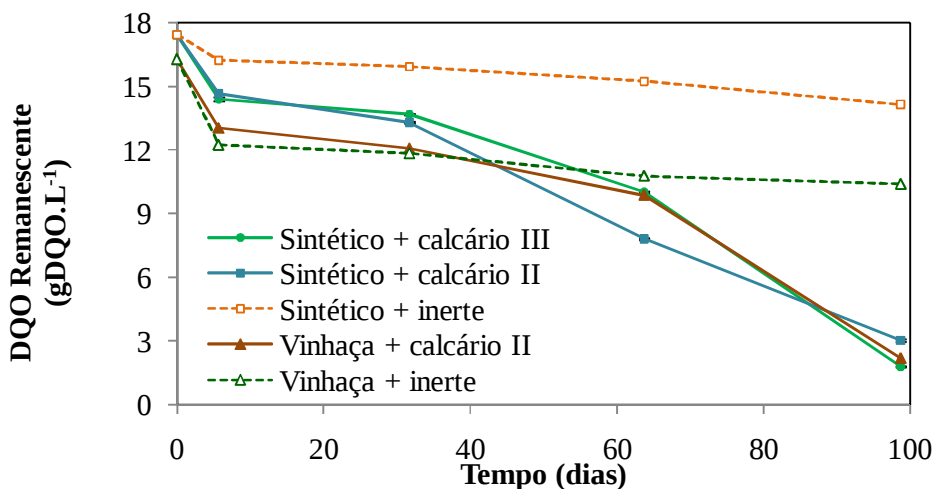


Figura 2.8 – Decaimento da DQO nas garrafas do teste batelada A.

Nas garrafas com calcário, após 6 dias de experimento, a remoção de DQO estava em $19,9 \pm 0,2\%$ utilizando vinhaça, $17,3 \pm 0,8$ e $15,9 \pm 1,2\%$ para o substrato sintético com calcário de granulometrias III e II, respectivamente. Esses valores indicam taxas de remoção em torno de $1,80 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para o substrato sintético e $2,02 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para a vinhaça.

Do dia 7 até o 32, as garrafas com calcário não apresentaram diminuição significativa na DQO, conforme figura 8, as taxas de remoção se mantiveram em $0,14 \pm 0,04 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e o pH nas garrafas com substrato sintético estava em torno de $5,6 \pm 0,1$ e, na garrafa com vinhaça, $5,4 \pm 0,5$. No período de 33 a 64, as garrafas começaram a apresentar pH superior a 6,0 (Figura 2.7) e, conseqüentemente, as taxas de remoção de DQO passaram para $0,24 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para vinhaça, $0,40$ e $0,61 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, para substrato sintético e calcário com granulometrias III e II, respectivamente.

Ao final do experimento, nas garrafas com calcário a remoção de matéria orgânica estava em $84,8 \pm 2,0\%$ e valores de pH iguais a 6,7 e 6,8 para a substrato sintético com calcário III e II, respectivamente, e 7,3 para a vinhaça, com taxas de remoção de DQO respectivas de $0,83$, $0,48$ e $0,78 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, levando em consideração o período do dia 65 ao 99.

As condições de estabilidade no início, dia 6 e ao final do experimento podem ser visualizadas na Tabela 2.4 através da relação AV/AL e valores de acidez volátil.

Tabela 2.4 – Relação AV/AL e acidez volátil durante o teste batelada A.

Condição	AV/AL			Acidez volátil ($\text{mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$)		
	Início	6° dia	Final	Início	6° dia	Final
Sintético + Calcário II	$1,19 \pm 0,03$	$1,41 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,04$	250 ± 5	3995 ± 227	683 ± 128
Sintético + Calcário III	$1,19 \pm 0,03$	$1,31 \pm 0,09$	$0,21 \pm 0,01$	250 ± 5	4050 ± 110	316 ± 20
Sintético + inerte	$1,19 \pm 0,03$	-	-	250 ± 5	1720 ± 112	2071 ± 126
Vinhaça + Calcário II	$1,40 \pm 0,05$	$1,54 \pm 0,12$	$0,14 \pm 0,09$	1315 ± 54	2531 ± 105	537 ± 272
Vinhaça + Inerte	$1,40 \pm 0,05$	$2,13 \pm 0,35$	$3,55 \pm 0,29$	1315 ± 54	2414 ± 102	2958 ± 255

(-) Não apresentou alcalinidade, portanto, não é possível fazer a relação.

Também foram realizadas análises de cálcio no início, ao 6° dia e ao final do teste. Encontrou-se coeficiente de correlação igual a 0,96 para os dados de acidez volátil

e cálcio quando o substrato era o sintético, enquanto que para a vinhaça não se obteve coeficiente que comprovasse a correlação.

Ao final do experimento, fez-se a pesagem das pedras de calcário para o cálculo da razão entre a degradação da matéria orgânica e a dissolução das pedras de calcário, encontrando-se os valores apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Razão de dissolução das pedras de calcários na degradação dos diferentes substratos.

Condição	Razão (g_{calcário}/gDQO_{removida})
Sintético + Calcário III	0,52 ± 0,08
Sintético + Calcário II	0,50 ± 0,13
Vinhaça + Calcário II	0,25 ± 0,14

Utilizando os dados da concentração de cálcio dissolvido no substrato ao final do experimento em batelada, calculou-se a quantidade de calcário realmente consumida durante a DA, pois a parcela que precipita no interior do sistema ainda pode atuar como tamponante e, portanto, a razão de dissolução das pedras de calcário não pode ser entendida como o consumo de calcário para a DA do substrato. Assim, obteve-se para o teste A média de 0,11g de calcário/gDQO, para substrato sintético, e 0,14g de calcário/gDQO para a vinhaça.

As garrafas com manipueira, apresentaram queda semelhante às demais em relação ao pH, sendo no primeiro dia, $4,8 \pm 0,1$ e $4,4 \pm 0,0$, respectivamente na presença e ausência de calcário. Porém, foi verificada recuperação no pH nas condições com e sem calcário, sendo que na presença de calcário um valor de pH superior a 6,0 foi verificado com 10 dias de antecedência. Outra particularidade observada foi que mesmo em condições de pH semelhante aos demais substratos e presença de alcalinidade parcial (dados não mostrados), a média da remoção de DQO alcançada para o teste utilizando manipueira como substrato com e sem calcário foi apenas $22,1 \pm 2,4\%$, sem redução na acidez volátil.

2.3.4 Teste batelada B

A dinâmica de formação e consumo de acidez volátil e alcalinidades durante a degradação do substrato sintético na presença de calcário durante o teste B, que foi realizado nos potes de aspiração com grande volume, pode ser observada na Figura 2.9.

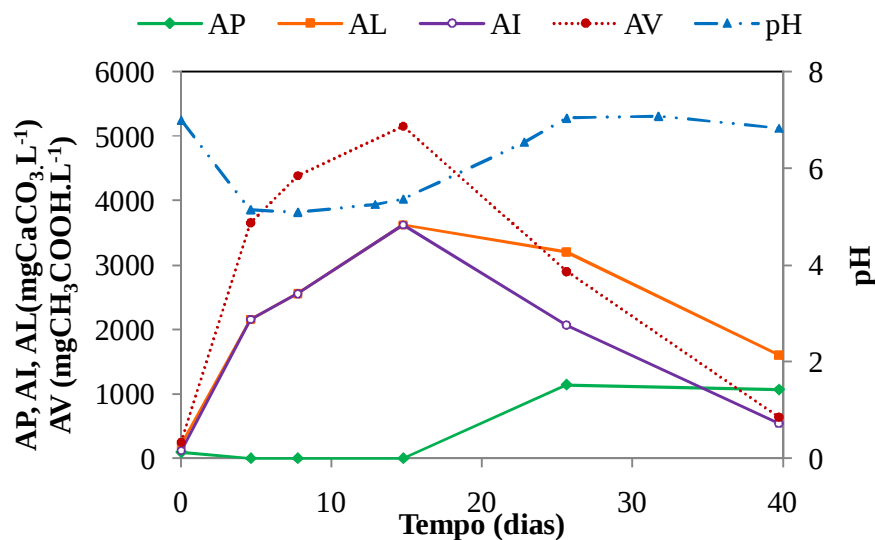


Figura 2.9 – Produção e consumo de AV e alcalinidades no teste B com substrato sintético.

Com 5 dias de experimento, observou-se o aumento da AV de $290 \pm 5 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ para $3654 \pm 31 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ e a queda do pH de 7,0 para 5,1, com alcalinidade total igual a alcalinidade intermediária, resultando em relação AV/AL de $1,70 \pm 0,05$. A AV continuou subindo até atingir $5150 \pm 109 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ no 15º dia de experimento, porém a relação AV/AL decresceu para 1,42, não se observando assim queda no valor de pH, que manteve-se em $5,2 \pm 0,1$ no período. No 23º dia, o valor do pH estava em 6,5, atingindo 7,0 no 25º dia. Nesse período, a AV estava em $2900 \pm 8 \text{ mgCH}_3\text{COOH.L}^{-1}$ e a alcalinidade parcial passou a contribuir com 35,6% da alcalinidade total, que estava em $2065 \pm 8 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, resultando em AV/AL de $0,90 \pm 0,00$. Ao final dos 40 dias de experimento com substrato sintético, o valor de pH estava em 6,8, a acidez volátil havia caído para $640 \pm 146 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, e a alcalinidade parcial estava em $1063 \pm 21 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, correspondendo a 66,4% da alcalinidade total e proporcionando relação AV/AL de 0,40.

A remoção de DQO ao longo do teste B para o substrato sintético pode ser observada na Figura 2.10. Após remoção de 12,9% nos primeiros 8 dias à taxa $0,32 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, seguiu-se um período de quase estagnação, com remoção a taxa de $0,01 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ até o dia 13. A partir desse ponto até o dia 23, o sistema apresenta recuperação aumentando a taxa de consumo de DQO para $0,27 \pm 0,05 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, alcançando remoção de 26,35%. O período do 23º ao 26º dia foi o que apresentou maior taxa de consumo, sendo $0,75 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, atingindo 37,5%

de remoção de matéria orgânica. Essa taxa diminuiu para $0,54 \text{ gDQO.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ até o fim dos 40 dias de teste e a remoção de DQO atingiu 78,0%.

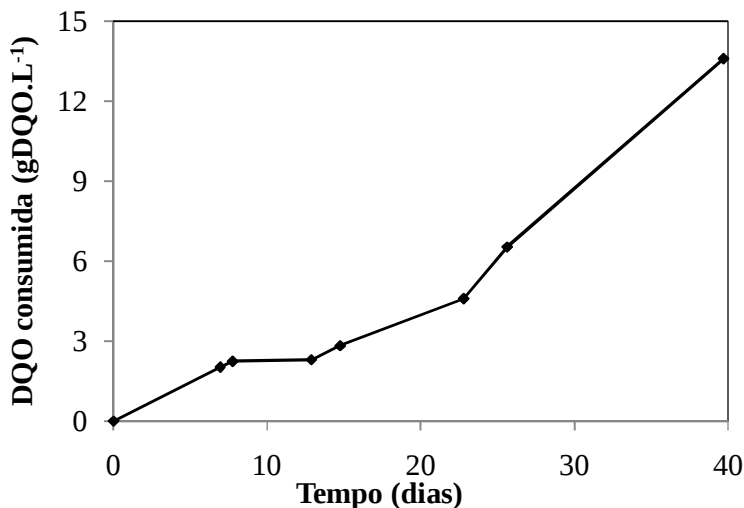


Figura 2.10 – Consumo de DQO ao longo do teste batelada B.

Assim como no experimento contínuo e teste batelada A, fez-se a correlação entre a concentração de cálcio no efluente e a acidez volátil, encontrando coeficiente igual a 0,88 para o presente teste com substrato sintético. A razão de dissolução das pedras de calcário verificada para o caso do substrato sintético foi $0,46 \text{ g}_{\text{calcário}}/\text{gDQO}_{\text{removida}}$.

A garrafa com manipueira apresentou pH mínimo de 6,4, sendo a média $6,9 \pm 0,4$ durante todo o experimento. Observou-se produção de alcalinidade parcial e acidez volátil (dados não mostrados), resultando em AV/AL médio de $1,02 \pm 0,11$. A remoção máxima de DQO foi de 23% ao final dos 79 dias de experimento, semelhante ao teste A usando manipueira como substrato.

2.4 Discussão

2.4.1 Eficiência do Processo

Durante a partida do reator, a queda no valor de pH após 46 dias pode ser explicada pelo desenvolvimento de biomassa acidogênica à taxas superiores ao crescimento das arqueas, que apresentam velocidade de duplicação inferior (Pohland 1992), e pela facilidade na biodegradação do substrato sintético de açúcares à AGV.

Os resultados dos testes em batelada A e B, que foram realizados com diferentes substratos e granometria de calcário, vemos que a DA desenvolve-se com altas taxas de remoção de DQO até a velocidade de produção dos AGVs, considerado proporcional à

acidez volátil (Oliveira, 2007), superar sua velocidade de consumo pelas metanogênicas, ocasionando o declínio do pH a valores inferiores a 5,0. Os dados de acidez volátil do teste batelada A indicam que na ausência de calcário, a degradação do substrato sintético leva a valores de pH inferiores a 4,5, condição inibitória até mesmo para as bactérias acidogênicas (Chernicharo, 2007). Esse fato é confirmado pelo fato de, na ausência de calcário, o valor médio da acidez volátil, ter sido 2 vezes mais baixo que o obtido na sua presença. Dessa forma, a presença de calcário consegue fornecer alcalinidade para manter a relação AV/AL inferior à que ocorreu em sua ausência, como pode ser visto na tabela 3, e ainda, no caso do substrato sintético, o valor de pH foi mantido mais alto que na ausência do calcário.

Na fase I do experimento contínuo, quando utilizada a SCN1, o TDH se estabilizou em $2,6 \pm 0,5$ dias, mantendo-se apenas o processo acidogênico, iniciado na partida do reator. Nessa fase, o pH médio de 5,6 é próximo aos encontrados do dia 7 ao 32 no teste batelada A e do dia 6 ao 15 no teste B, nas garrafas com calcário, tanto com substrato sintético quanto com vinhaça. Essa situação ainda é desfavorável à atividade das arqueas metanogênicas, por isso as taxas de consumo de DQO foram as menores apresentadas em todo o experimento em batelada com substrato sintético e vinhaça e no experimento contínuo também ocorreram baixas porcentagens de remoção de DQO. O aumento da acidez volátil em todos os experimentos e, como explicado por Leitão et al. (2006), pode resultar em aumento da produção de hidrogênio e CO_2 , o que foi verificado no experimento contínuo (Figura 2.4). No entanto, o aumento na concentração de ácidos não implicou em queda de pH, demonstrando que os íons H^+ liberados pela produção de AGV foram neutralizados pelo HCO_3^- liberado pela dissolução do calcário. Cravotta III & Kay (1999) afirmam que a taxa de dissolução do calcário aumenta com a queda no pH e concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- e acréscimo da P_{CO_2} e em situações que o H^+ e o CO_2 não escapam do efluente, a superfície de calcário é rapidamente dissolvida. Assim, a dissolução do calcário é mais efetiva quanto mais desequilibrado estiver o sistema, fornecendo alcalinidade ao sistema conforme sua necessidade.

Após a troca para a SCN2, que não apresentava precipitação de nutrientes antes de sua entrada no reator, a eficiência na remoção de DQO subiu 45%, demonstrando que a maior exigência nutricional das arqueas com relação aos outros microrganismos anaeróbios também contribui para a sensibilidade da digestão anaeróbia, conforme comprovam diversos estudos (Paulo et al. 2004). Além disso, o aumento no pH para

valores superiores a 6,0 indica que a alcalinidade fornecida pela dissolução foi suficiente para neutralizar parte dos íons H^+ em excesso, permitindo que a alcalinidade total passasse a receber contribuição da alcalinidade parcial de 12%.

Processo semelhante foi observado no experimento em batelada, nos períodos do dia 33 ao 64 no teste A e próximo ao dia 25 no teste B, onde se observou que, nessas condições, a taxa de remoção de DQO cresce significativamente, uma vez que as arqueas conseguem atuar nessa faixa de pH, ocorrendo o consumo dos AGV, diminuindo a AV e resultando em AV/AL inferior a 1,0, porém acima de 0,5, para substrato sintético e vinhaça.

Quando submetido a temperaturas maiores na fase II, passando de 30 para 38°C, e mesma COV (6,4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) da fase I, observou-se aumento nos valores de remoção de DQO de 40%, em média. Nessa fase, a alcalinidade parcial foi suficiente para neutralizar o AGV produzido no sistema e manter pH no interior do reator na faixa ótima para a atividade das arqueas metanogênicas, garantindo a ocorrência de todas as etapas da digestão anaeróbia sugerindo que o aumento da temperatura representou ganho em sua eficiência. Os testes em batelada (realizados a 37°C) possuíam condições ambientais semelhantes entre os dias 64 a 99, para o teste A, e 25 a 45, para o B (acidez volátil em torno de 500 mgCH₃COOH.L⁻¹ e AV/AL inferiores a 0,5) e verificou-se as maiores taxas de remoção de matéria orgânica.

Sousa et al. (2009), trataram vinhaça utilizando um reator de fluxo pistonado horizontal (relação comprimento/diâmetro igual a 10), inoculado com lodo de tratamento de dejetos suínos e preenchido 50% de seu volume com pedras de calcário (granulometria entre 4,45 e 9,52 mm). O experimento foi conduzido por 129 dias, à temperatura ambiente, com TDH de 0,8 variando a concentração de DQO afluente entre 3 e 12 g.L⁻¹. Quando submetido à COV semelhante a da fase II da presente pesquisa (6,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹), após 96 dias de experimento, sendo 19 dias em batelada para recuperação do choque de carga orgânica a que foi submetido o reator, o tratamento apresentou alcalinidade a bicarbonato 1000 mgCaCO₃.L⁻¹ superior a do presente trabalho, porém alcançou remoção máxima de DQO de 47%, sendo 51% inferior ao obtido no presente estudo.

Oliveira (2007) estudou uma calha anaeróbia horizontal (relação comprimento/largura de 5,6), preenchida com leito de calcário e tratando manipueira em fase única à 29 ± 2°C, com líquido ruminal como inóculo. Quando operou com TDH de 2,5 dias e afluente com 16 gDQO.L⁻¹ (COV de 6,4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹), a calha apresentou

eficiência semelhante a deste trabalho, com remoção de DQO apenas 3% superior e com relação AV/AL 0,3 inferior. Após o término do experimento de Oliveira (2007), a calha foi aberta e verificou-se a separação de biomassa ao longo da calha, com maior dissolução do calcário na entrada do sistema (dados não publicados). No RV, a utilização de relação altura/diâmetro igual a 3, na presença das pedras de calcário e com o mesmo TDH da calha, pode ter estimulado fenômeno de separação, uma vez que a coloração diferente encontrada ao longo da altura do reator, fortalece a hipótese.

A capacidade dos microrganismos metanogênicos em produzir CO_2 e CH_4 depende do tamponamento conferido pela alcalinidade parcial na presença de altas concentrações de ácidos voláteis (Paixão, 2000). Segundo Feiden (2001) enquanto a relação AV/AL variar entre 0,1 e 0,5, a DA está ocorrendo sem problemas, mas valores acima de 0,5 indicam distúrbio ou sobrecarga do processo, considerando reator metanogênico. Porém, Paixão (2000) afirma que ainda não há consenso quanto ao valor ideal para a relação AV/AL na DA e que esta relação depende de condições internas e externas de operação do reator, tal como do tipo de efluente.

Annachhatre & Amatya (2001) utilizaram reator UASB, com recirculação parcial, a temperatura 30 – 35°C para tratar manipueira, por 115 dias. Os autores utilizaram inóculo de lagoa tratando manipueira e ajustavam o pH para 7,0 com NaOH, alcançando remoção de DQO apenas 13% superior a fase IV do experimento contínuo, que possuía COV de 10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ também utilizada pelos autores.

No teste em batelada A utilizando manipueira como substrato, a presença de calcário permitiu a elevação do pH com antecedência de 36 dias, em comparação ao substrato sintético, no entanto, a remoção de DQO ao final do teste foi 60% inferior a obtido com substrato sintético, mostrando que outros fatores atuaram limitando a metanogênese. Annachhatre & Amornkaew (1996) apontam que a presença de cianeto pode inibir a DA, contudo verificaram que em concentrações de 25 mg.L⁻¹ seus efeitos são reversíveis. Porém, em experimentos em batelada os efeitos inibitórios sobre os microrganismos podem ser mais severos, pela permanência destes na mesma alíquota de substrato, assim, não se pode descartar a viabilidade do tratamento de manipueira utilizando calcário, como comprovam os estudos de Oliveira (2007).

2.4.2 Consumo de calcário

Considerando a tendência do RV ao fluxo pistonado, a produção de AGV ocorreria na porção inicial do reator, provocando queda no pH e dissolução das pedras

de calcário, seguida pela acetogênese e metanogênese, região onde o pH estaria maior. Em estudos realizados por van Langerak et al. (1998) com efluentes sintético e altas concentrações de cálcio, condições que podem ser comparáveis as do RV após a formação de AGV e dissolução do calcário, observou-se a precipitação de CaCO_3 no reator UASB na região em que este apresentava valores de pH próximos da neutralidade, sem que houvesse prejuízo da atividade da microbiana, assim, as incrustações na parede parte superior ao separador trifásico RV seriam devidas à precipitação de carbonato, devido às condições de pH neutro. A relação diretamente proporcional encontrada entre acidez volátil e a concentração de cálcio no efluente do RV mostra que em situações de maior eficiência, portanto, menores valores de AGV no efluente, ocorrem menores perdas de cálcio, o mesmo encontrado por van Langerak et al. (1998). A concentração de cálcio no efluente é, portanto, um indicativo da quantidade de bicarbonato, proveniente do calcário, consumida pelo sistema.

No estudo sobre tratamento da manipueira utilizando tamponantes, Ribas (2003) encontrou a relação de 2,9kgcalcário/100L do efluente tratado. Assim, o consumo de calcário no presente estudo, calculado a partir da concentração de cálcio no efluente, representa apenas 8% do valor de Ribas (2003).

2.4.3 Configuração do reator

Após partida lenta, necessária para o crescimento de biomassa, a configuração de reator estudada permitiu o tratamento de efluentes de rápida acidificação com COV crescente, atingindo $10,4\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (TDH de 1,5 dias) sem colapso do sistema e com remoção média de 85% de DQO. Verificou-se que o tratamento apresenta melhores resultados quando operado no limite superior da faixa mesofílica ($38 - 39^\circ\text{C}$), porém se mostrou suscetível a choques hidráulicos, possivelmente pela perda de biomassa que permanece em suspensão, após a zona preenchida com calcário.

Para verificar a viabilidade do sistema, estimou-se o volume de reator necessário e consumo de calcário para tratamento de efluentes de uma usina de cana-de-açúcar que produz $100.000\text{m}^3/\text{ano}$ de etanol e gera $1.200.000\text{m}^3/\text{ano}$ de vinhaça, a uma concentração de $22,5\text{gDQO.L}^{-1}$. O volume de reator para tratar esse efluente aplicando a COV de $10,4\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ seria 7112m^3 e, mantendo a mesma relação altura/largura do RV, esse reator hipotético teria 43,4m de altura e 14,5m de diâmetro. Considerando o consumo de calcário no RV a partir da fase I, tendo em vista que o reator hipotético seria inoculado, e multiplicado com um fator de 1,2 (relação entre consumo do substrato

sintético e da vinhaça no batelada A), a relação calcário/DQO seria 0,18, sendo necessário, portanto, 13,3 ton/d de calcário, que ocupariam 23,5% do reator.

O exemplo acima demonstra que para usinas de grande porte o sistema apenas seria viável se fosse projetado em módulos, considerando a altura máxima de 6 m de altura sugerida para reatores UASB, sendo, portanto, mais indicado para pequenos produtores ou para tratar parte da vinhaça produzida, visando o aproveitamento do biogás para produção de energia.

Quanto à viabilidade econômica da utilização de calcário, ao considerarmos o consumo de 13,3 ton/d do exemplo anterior o gasto seria de R\$332,50/d, adotando o valor do calcário apresentado por Ribas (2003) em seu estudo sobre tamponantes. O mesmo estudo indicou que o custo da utilização do calcário é 1,27% do custo da utilização de NaOH comercial (96% de impurezas), produto utilizado em várias pesquisas sobre tratamento de efluentes de rápida acidificação (Bonifácio et al., 1998; Annachhatre e Amatya, 2000; Cabello et al., 2009). Utilizando os dados de consumo de calcário do RV, o custo da utilização de calcário para tamponamento seria ainda menor, apenas 0,10% do custo da aplicação de NaOH encontrado por Ribas (2003).

2.5 Conclusões

A utilização de calcário se mostrou eficiente na neutralização dos AGV produzidos na DA de efluentes de rápida acidificação (substrato sintético e vinhaça), tendo como principal característica sua dissolução gradual, conforme a necessidade de neutralização dos ácidos formados, dispensando controle rigoroso que envolve a adição de substância tamponantes e os altos custos da implantação de sistemas automatizados.

Quando operado sem choques hidráulicos e a temperatura entre 38 – 39°C, o reator preenchido com pedras de calcário pode ser operado a COV de 10,4gDQO.L⁻¹.d⁻¹, apresentando eficiência média na remoção de DQO de 85%, mesmo com relação AV/AL superior a 0,5, no entanto, quanto menor o valor de acidez volátil, menor o consumo de calcário.

Contudo, recomendam-se estudos mais detalhados sobre a cinética de dissolução do calcário e seus fatores interferentes, de modo a otimizar a quantidade necessária de calcário de acordo com o efluente a ser tratado, bem como estimar a precipitação para previsão de manutenção no reator.

2.6 Referências

- ABNT. (2003) NBR NM 53 - **Agregado graúdo - determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água**. Rio de Janeiro:ABNT, 7p.
- APHA; AWWA; WEF. (2005) **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. Ed. Washington DC: American Public Health Association.
- Alves, V. de M.; Lima, E. S. F.; Cabral, N. R. A. J.; Cattony, E. B. M. (2007) **Avaliação de lodo anaeróbio, proveniente de reator UASB tratando resíduo de cervejaria, como inóculo para Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) tratando vinhaça**. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa.
- Annaschhatre, A.P.; Amatya, P.L. UASB Treatment of tapioca starch wastewater (2000). **Journal of Environmental Engineering**, 126 (12), 1149-1152.
- Annachhatre, A. P. and Amornkaew, A. (2001) Upflow Anaerobic Sludge Blanket Treatment of Starch Wastewater Containing Cyanide. *Water Environment Research*, 73(5)
- Aquino, S. F.; Chernicharo, C. A. L. (2005) Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, 10 (2), 152 – 161.
- Barana, A. C. (2000) **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica**. Botucatu. 95p. Tese (doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônomas, Universidade Estadual Paulista.
- Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. (2004) **Bioquímica**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan,.
- Boncz, M. A., Bezerra, L. P., Ide, C. N., and Paulo, P. L. (2008) Optimisation of biogas production from anaerobic digestion of agro-industrial waste streams in Brazil. **Water Science and Technology**, 58(8), 1659-64.
- Bonifácio, A.L.E.; Costa, R.T.; Tavares, C.R.G.; Bergamasco, R. (1998) **Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos em processo com separação física de fases**. In: II Reunião Nacional de Microbiologia aplicada ao Meio Ambiente. Florianópolis.
- Cabello, P. E.; Scognamiglio, F. P.; Terán, F. J. C. (2009) Tratamento de vinhaça em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, 6(1), 321-338.
- Chernicharo, C.A.L. Reatores anaeróbios. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFGM, 2007.
- Colin, X.; Farinet, J.L.; Rojas, O.; Alazard, D. (2006) Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, 28 (8),1602-1607.

Cravotta III, C. A. and Kay, M. K. (1999) Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. **Applied Geochemistry**, 14, 581 - 606

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

Fioretto, R. A. (2000)" Uso direto da manipueira em fertirrigação" in Cereda, M. P. , **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo, Fundação Cargil, 66 – 79.

Fox, P. and Pohland, F. G. (1994) Anaerobic treatment applications and fundamentals: substrat specificity during phase separation. **Water Environment Research**, 66(5), 716-724

Jordão, E. P.; Pessoa, C. A. (1995) **Tratamento de esgotos domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Leitão, R. C., Haandel, A. C., Zeeman, G., and Lettinga, G. (2006) The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems : A review. **Bioresource Technology**, 97, 1105-1118

Oliveira, K. R. F.. (2007) **Processos ecotecnológicos no tratamento de efluentes líquidos de fecularia**. Campo Grande, 97p. Dissertação (Mestrado) – Universidde Federal de mato Grosso do Sul.

Paixão, M. A., Tavares, C. R., Bergamasco, R., Bonifácio, A. L., and Costa, R. T. (2000) Anaerobic Digestion from Residue of Industrial Cassava Industrialization with Acidogenic and Methanogenic physical separation phases. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, 84(1), 809-819.

Paulo, P.L. ; Jiang, B. ; Cysneiros, D. ; Stams, A. J. M. ; Lettinga, G. (2004) The effect of cobalt on the anaerobic thermophilic conversion of methanol. **Biotechnology and Bioengineering**, 85 (4), 434-441.

Pawlosky, U.; Roda, L. S. A.; Tosin, M.; Heisler, I. (1991) **Curso de tratamento de efluentes industriais: industrialização da mandioca**. Curitiba: Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. 126p.

Pohland, F. G. (1986) Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, 28, 585 – 602

Pohland, F. G. (1992) Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications, and new horizons. In: MALINA, J. F.; POHLAND, F. G. (Ed.). **Design of anaerobic process for the treatment of industrial and municipal wastes**. V 7. USA: Technomic, p. 1 – 40.

Rajeshwari, K. V.; Kansal, B. A.; Lata, K.; Kishore, V. V. N. (2000) State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and sustainable energy reviews**, 4, 135 – 156.

- Ribas, M. M. F.; Barana, A. C. (2003) Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agricola**, 60 (2), .223-229.
- Salomon, K. R.; Lora, E. E. S (2005) Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil. **Biomassa & Energia**, 2 (1), 57 – 67.
- Silva, M.O.S.A. (1977) **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: CETESB, 1977.
- Silva, M. A., Griebeler, N. P., and Borges, L. C. (2007) Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 11(1), 108-114
- Sousa, L. B., Souza, A. J., Ribas, M. M., and Freitas, P. S. (2009)" **Tratamento anaeróbio de vinhaça de cana-de-açúcar em reator de fluxo pistonado preenchido com pedras de calcário: estudo preliminar**" in Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. Maringá/Brasil
- Van Langerak, E. P., Gonzalez-Gil, G., van Aelst, A., van Lier, J. B., Hamelers, H. V., Lettinga, G., et al. (1998) Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in Upflow Anaerobic Sludge Bed (UASB) reactors. **Water Research**, 32(4), 1255-1263.
- Zayas, T., Romero, V., Salgado, L., Meraz, M., and Morales, U. (2007) Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. **Separation and Purification Technology**, 57(2), 270-276.