

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA AMBIENTAL**

MINÉIA APARECIDA DE MORAES DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO ANAERÓBIO, EM REATOR DE
FASE ÚNICA, DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA
PRODUÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2015

MINÉIA APARECIDA DE MORAES DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO ANAERÓBIO, EM REATOR DE
FASE ÚNICA, DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA
PRODUÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro
Ambiental, da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng

Co-orientador: Me. Leandro Fleck

MEDIANEIRA

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira

Nome da Diretoria
Nome da Coordenação
Nome do Curso



TERMO DE APROVAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO ANAERÓBIO, EM REATOR DE FASE ÚNICA, DA
ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE FÉCULA DE
MANDIOCA**

por

MINÉIA APARECIDA DE MORAES DE ANDRADE

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 26 de novembro de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Eduardo Eyng
Prof. Orientador

Leandro Fleck
Co- orientador

Laercio Mantovani Frare
Membro titular

Rafael Arioli
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

Dedico este trabalho à minha mãe,
Francisca, exemplo de garra e superação,
e ao meu pai, Reinaldo, que sempre me
incentivou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter guiado meu caminho ao longo desses 5 anos, e por ter me dado força e coragem para seguir em frente.

Agradeço à minha família, em especial minha mãe Francisca, meu pai Reinaldo e minha Tia Margareth, por todo apoio, carinho e incentivo. Sem vocês seria muito difícil vencer esta etapa.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Eyng, pela orientação, incentivo e aprendizado, além de ser um exemplo de sabedoria e humildade.

Agradeço especialmente ao meu co-orientador e amigo Leandro Fleck, por todo auxílio, aprendizado e paciência prestados.

Aos meus amigos de Medianeira-PR, os quais já fazem parte da minha família.

Aos meus amigos de Itu-SP, Olivia, Ana Luiza, Gustavo e Maria, os quais sempre me apoiaram e estiveram presentes em minha vida, apesar da distância.

A PROGRAD, pela concessão de bolsa de estudos.

A UTFPR, pela disponibilização de laboratórios para realização do experimento.

Enfim, a todos os que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização desta pesquisa.

Nunca deixe de sonhar. Os sonhos são reais sim. Acredite, os sonhos te levarão ao futuro. Mas não basta só sonhar, tem que ter perseverança. E nunca se esqueça da esperança e da confiança, elas são grande parte da sua fé. Siga adiante, nossos destinos são nossos sonhos. Deixe-os vivos, pulsando!
(FRANÇOISE, HÉLENE)

RESUMO

ANDRADE, Minéia Aparecida de Moraes de. **Avaliação do tratamento anaeróbio, em reator de fase única, da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca**. 2015. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

O processo produtivo de fecularias e farinheiras desencadeia a geração de uma água residuária com elevada carga orgânica e potencial tóxico. Para tratar seus efluentes, as fecularias podem empregar diversos tipos de processos, sendo um deles o tratamento anaeróbio. Duas grandes vantagens decorrentes de sua utilização é a produção de biogás e o fato de poder ser realizado em reatores. A maioria dos autores encontrados na literatura utilizam reatores de duas fases para tratar efluentes, porém um reator de fase única já seria suficiente para reduzir a matéria orgânica da água residuária, além de diminuir os custos de implantação e manutenção. Assim, este trabalho objetivou avaliar a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Sólidos Totais Voláteis (STV_r), utilizando-se como forma de tratamento um reator anaeróbio de fase única. Além disso, foram avaliados os efeitos da temperatura e teor de STV provenientes do inóculo (STV_i) sobre a remoção desses dois parâmetros. A ferramenta de análise utilizada foi um Delineamento Composto Central (DCC), incluindo 4 ensaios fatoriais e 3 repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios. Com relação ao biogás gerado, foi feita a sua quantificação e caracterização. Não foi possível se obter um modelo matemático estatisticamente significativo para a remoção de DQO, mas mesmo assim obteve-se uma remoção máxima de 96,82%, a 42 °C e 12% de STV_i. Para o STV_r, removeu-se 68,9%, sendo que tanto a temperatura, quanto o teor de STV_i exerceram efeito significativo sobre essa variável resposta. O modelo matemático gerado para essa variável conseguiu explicar 84,34% da variabilidade nas respostas, sendo considerado estatisticamente significativo. A maior geração de biogás foi de 0,634 L g⁻¹ DQO removida, a 35 °C e 10% de STV_i, com percentual de metano igual a 63,21%. A estabilização na produção de biogás ocorreu em pH entre 7 e 7,5.

Palavras-chave: Água residuária. Biogás. Matéria orgânica carbonácea. Sólidos Totais Voláteis. Tratamento anaeróbio

ABSTRACT

ANDRADE, Minéia Aparecida de Moraes de. **Evaluation of anaerobic treatment, in a single stage reactor, of wastewater from cassava production.** 2015. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Federal Technology University - Parana. Medianeira, 2015.

The production process for starch producers and cassava flour triggers the generation of a wastewater with high organic loading and toxic potential. To treat their effluents, potato starch manufacturers can employ various types of processes, one being the anaerobic treatment. Two great advantages of its use is the production of biogas and the fact that it can be performed in reactors. Most authors in the literature using two-phase reactors to treat wastewater, but a single-phase reactor would be enough to reduce the organic matter from wastewater, and reduce deployment and maintenance costs. This work aimed to evaluate the removal of chemical oxygen demand (COD) and Total Volatile Solids (STV_r), using as a treatment for a single-phase anaerobic reactor. In addition, they evaluated the effects of temperature and STV content from the inoculum (STV_i) on the removal of these two parameters. The used analysis tool was a central composite design (DCC), including assays factor 4 replications and 3 at the central point, totaling 7 tests. Regarding the generated biogas, it has made its quantification and characterization. Unable to obtain a statistically significant mathematical model for COD removal, but nonetheless gave a maximum removal of 96.82% at 42 °C and 12% of STV_i. For STV_r, 68.9% was removed, and both the temperature and the content STV_i significant effect on this response variable. The mathematical model generated for this variable could explain 84.34% of the variability in responses, being considered statistically significant. Most biogas generation was 0.634 g L⁻¹ COD removed at 35 °C and 10% STV_i with methane percentage equal to 63.21%. The stabilization in the biogas production occurred between pH 7 and 7.5.

Keywords: Anaerobic treatment. Biogas. Carbonaceous organic load. Cassava wastewater Total volatile solids. Biogas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Progressão temporal da oxidação da matéria carbonácea	17
Figura 2- Valores de DQO e DBO indicativos das alternativas de tratamento de um efluente	18
Figura 3- Processo de extração de fécula de mandioca	20
Figura 4- Etapas da digestão anaeróbia	23
Figura 5- Módulo experimental.....	28
Figura 6- Funcionamento do gasômetro	29
Figura 7- Superfície de resposta para remoção de STV do reator	41
Figura 8- Valores referentes ao pH e produção de biogás	44
Figura 9- Valores referentes ao pH e produção de biogás	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Caracterização físico-química da água residuária proveniente do processamento da mandioca segundo diferentes autores	20
Tabela 2- Composição do biogás.....	25
Tabela 3- Equivalência entre o biogás e outros combustíveis.....	26
Tabela 4- Metodologia de análises de parâmetros químicos	30
Tabela 5- Delineamento de tratamentos	32
Tabela 6- Caracterização da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca.....	36
Tabela 7- Proporções da mistura inóculo e água residuária	37
Tabela 8- Remoção da DQO.....	37
Tabela 9- Efeitos relacionados à remoção de DQO	38
Tabela 10- Análise de variância para a variável DQO	38
Tabela 11- Remoção de STV_r	39
Tabela 12- Efeitos relacionados à remoção de STV_r	40
Tabela 13- Análise de variância para a variável STV_r	40
Tabela 14- Valores de remoção de STV_r e DQO observados e previstos nas condições de 33 °C e 11% de STV	42
Tabela 15- Produção e caracterização do biogás	42
Tabela 16- Valores de AI:AP obtidos nas diferentes condições do DCC	43

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
CG	Cromatografia Gasosa
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCC	Delineamento Composto Central
DQO	Demanda Química de Oxigênio
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OD	Oxigênio Dissolvido
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica

LISTA DE SIGLAS

CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Associação de Engenheiros Alemães)
STV _i	Sólidos Totais Voláteis provenientes do inóculo
STV _r	Sólidos Totais Voláteis presentes do reator (inóculo + água residuária)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.1.1 Objetivos Específicos.....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 IMPACTOS AMBIENTAIS PROVENIENTES DO LANÇAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS	16
3.2 PRODUÇÃO, ETAPAS DO PROCESSAMENTO DA MANDIOCA E GERAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA	18
3.3 TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA	21
3.4 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA	22
3.5 PRODUÇÃO DE BIOGÁS.....	24
3.6 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MÓDULO EXPERIMENTAL.....	28
4.2 SUBSTRATO	29
4.3 INÓCULO.....	30
4.4 CÁLCULO DO PERCENTUAL DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (STV) ADICIONADOS AO REATOR	31
4.5 REMOÇÃO DA MATERIA ORGÂNICA CARBONÁCEA E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS.....	31
4.6 DELINEAMENTO DE TRATAMENTOS.....	31
4.7 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO ANAERÓBIO	32
4.8 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA	36
5.2 CÁLCULO DO PERCENTUAL DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (STV) ADICIONADOS AO REATOR	36
5.3 REMOÇÃO DA DQO	37
5.3.1 Avaliação dos Efeitos.....	38
5.4 REMOÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS	39
5.4.1 Avaliação dos Efeitos.....	39
5.5 VALIDAÇÃO DOS MODELOS PROPOSTOS	41
5.6 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO	42
5.7 PRODUÇÃO DE BIOGÁS X VARIAÇÃO DE PH.....	43
6 CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Todo processamento de matéria-prima, além do produto gerado, resultará em resíduos, sendo estes sólidos, líquidos ou gasosos. Os líquidos gerados são comumente chamados de efluentes ou água residuária e, a partir do momento que saem da cadeia produtiva, devem passar por uma série de etapas de tratamento, pois do contrário podem causar sérios problemas ao meio ambiente. Estes problemas estão associados à contaminação de ecossistemas aquáticos, solo e ar.

O processo produtivo das indústrias que utilizam a mandioca como matéria-prima para produção de fécula e farinha desencadeia a geração de efluentes.

De acordo com Fernandes Junior (2001) a água residuária proveniente do processamento da fécula de mandioca possui carga orgânica elevada, sendo dependente do tipo de processo produtivo. Além disso, possui potencial tóxico devido à presença de glicosídeos cianogênicos, conhecidos como linamarina e lotaustralina, os quais são altamente tóxicos à biota aquática, pois bloqueiam o transporte de oxigênio em seres vivos.

Devido a todos os interferentes que as águas residuárias podem causar ao ambiente natural, foram criadas legislações que estabelecem padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores, relacionando-se com a classificação dos mesmos. A Resolução CONAMA 357/2005, por exemplo, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, já a Resolução CONAMA 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementando e alterando a Resolução nº 357/2005.

Para tratar seus efluentes, as fecularias podem empregar diversos processos. Com relação aos sólidos solúveis, são utilizados procedimentos físico-químicos, os quais usam substâncias que permitem a floculação e coagulação das partículas dissolvidas, facilitando a decantação, e com isto a remoção de parte da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Tratamentos aeróbios como lodo ativado e lagoas de estabilização também são utilizados, porém tem-se um custo muito alto de energia para promover a introdução de oxigênio na massa líquida.

Com relação ao tratamento anaeróbio, a maioria dos trabalhos utilizam reatores compostos por duas fases (acidogênica e metanogênica). Contudo, um único reator já seria suficiente para reduzir a carga orgânica da água residuária

proveniente da produção de fécula de mandioca a níveis estabelecidos por lei, além de reduzir os custos de implantação e manutenção.

Além da redução da carga orgânica, a grande vantagem dos tratamentos anaeróbios é a produção de biogás. A biodegradabilidade do efluente pode alterar a geração e qualidade do biogás, além disso, sua composição está atrelada ao tipo de material orgânico utilizado e as condições operacionais do reator. Resíduos ricos em amido, por exemplo, tem um maior potencial de geração do que resíduos muito fibrosos. Contudo, seus componentes principais são o dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), sendo que o teor de metano pode variar de 50 a 70% do volume do total e o teor de dióxido de carbono de 25 a 50% do volume total.

A utilização do planejamento de experimentos é uma forma de se obter maior precisão estatística sobre as variáveis respostas estudadas, diminuindo o custo e o tempo de execução do projeto. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a redução da DQO e sólidos totais voláteis (STV), em reator de fase única, utilizando-se como ferramenta o Delineamento Composto Central (DCC). As variáveis-respostas foram a remoção de DQO e STV_r (provenientes da mistura inóculo mais água residuária). Já a temperatura e os STV provenientes do inóculo (STV_i) foram os fatores que tiveram seus efeitos avaliados em relação às respostas do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a redução da matéria orgânica carbonácea e sólidos totais voláteis em reator anaeróbio de fase única aplicado ao tratamento do efluente proveniente da produção de fécula de mandioca.

2.1.1 Objetivos Específicos

Implementar o tratamento anaeróbio, em reator de fase única, da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca;

Obter modelos preditivos para as variáveis respostas: redução de DQO e STV_r , em função das variáveis independentes temperatura e percentual de STV_i .

Avaliar os efeitos da temperatura e teor de STV_i sobre a remoção de DQO e STV_r .

Quantificar e caracterizar o biogás gerado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 IMPACTOS AMBIENTAIS PROVENIENTES DO LANÇAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Segundo Santos (2008), os efluentes provenientes de processos industriais geralmente são compostos por uma grande diversidade de compostos orgânicos. A maioria destes compostos pode ter uma difícil degradação, além de serem tóxicos aos organismos.

As águas residuárias com elevados teores de fósforo e nitrogênio podem levar à eutrofização dos corpos hídricos. Para Figueirêdo et al. (2007), a eutrofização das águas é proveniente do enriquecimento de nutrientes, levando ao crescimento excessivo de plantas aquáticas, com conseqüente desequilíbrio do ambiente aquático. Esse desequilíbrio é decorrente do aumento da produção de biomassa, fato este que impede sua incorporação pelo corpo hídrico (SOUZA, 1993). Parte dos nutrientes presentes no ambiente é proveniente da decomposição da matéria orgânica, que implica no consumo de oxigênio do meio. Em condições com temperaturas acima de 20 °C esse processo tem sua velocidade acelerada, acarretando na depleção do oxigênio, causando a morte de organismos presentes no meio aquático (CETESB, 2006).

Além da eutrofização, outros parâmetros podem alterar a qualidade dos ambientes aquáticos como, por exemplo, o teor de matéria orgânica carbonácea. Esta é composta pelos sólidos orgânicos dissolvidos, facilmente biodegradáveis, e pelos sólidos suspensos, que se degradam lentamente (VON SPERLING, 1996). A sua decomposição está atrelada ao consumo de oxigênio dissolvido (OD) presente no curso d'água (VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997), como mostrado na Figura 1. Von Sperling (1996) ainda cita que a matéria orgânica carbonácea resulta no consumo de OD, pelos microrganismos, para a estabilização da mesma, levando à escassez de oxigênio, ocasionando a morte de organismos presentes no ambiente aquático.

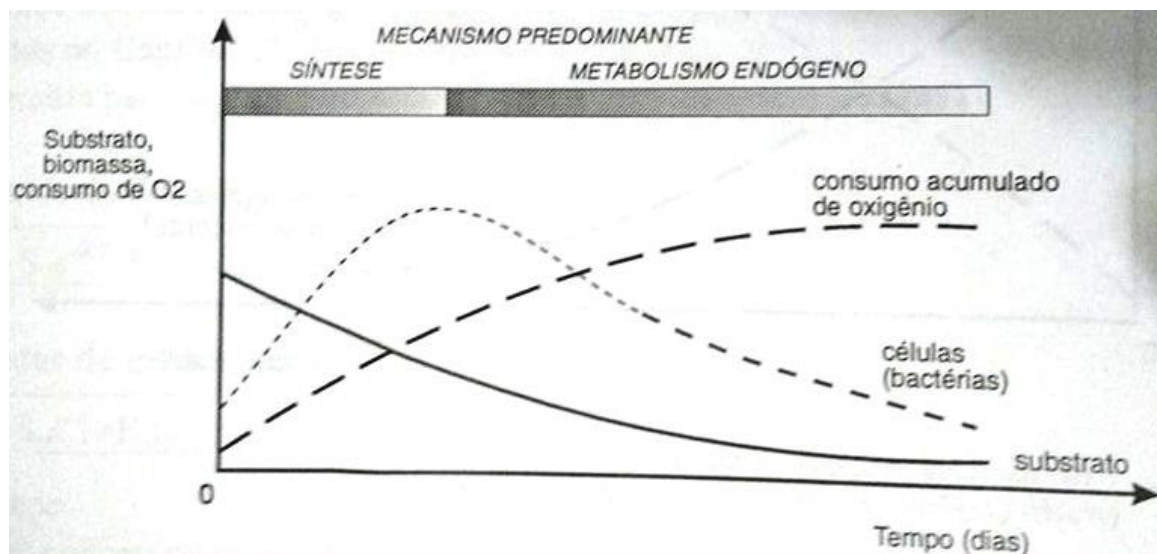


Figura 1 - Progressão temporal da oxidação da matéria carbonácea
Fonte: Von Sperling (1996)

A medição do teor de matéria orgânica é feita de forma indireta pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e DQO. Para Jordão e Pessoa (1995), a DQO “corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a fração orgânica de uma amostra que seja oxidável pelo permanganato ou dicromato de potássio em solução ácida”. Segundo Giordano (2012) a DBO mede a quantidade de oxigênio necessária para a degradação da matéria orgânica pelos microrganismos. Por ser um teste padrão, realizado a uma temperatura constante de 20 °C, e por tempo fixo de incubação de 5 dias, a DBO assume a nomenclatura de DBO_{5,20}.

De acordo com a Resolução CONAMA Nº 430/2011, para que o efluente possa ser lançado em corpos hídricos, deve haver uma remoção mínima de 60% da DBO. Entretanto, este valor poderá ser alterado de acordo com o enquadramento e potencial de autodepuração do corpo receptor, devendo ser apresentado um estudo de capacidade suporte. De acordo com a Resolução CONAMA Nº 357/2005, este deve considerar, no mínimo, “a diferença entre os padrões estabelecidos pela classe e as concentrações existentes no trecho desde a montante, estimando a concentração após a zona de mistura”.

Analisando-se a relação entre a DQO e a DBO para um dado efluente, se $DQO/DBO < 2,5$, o mesmo é facilmente biodegradável, se $2,5 < DQO/DBO < 5$, deve-se ter um cuidado na escolha do processo biológico adequado para degradação da matéria orgânica, contudo se $DQO/DBO > 5$, então o tratamento biológico será ineficiente para estabilização da matéria orgânica (JARDIM; CANELA, 2004). A

Figura 2 exemplifica essa relação, sendo que o valor 1 obtido a partir da relação DQO/DBO indica que o efluente é facilmente biodegradável.

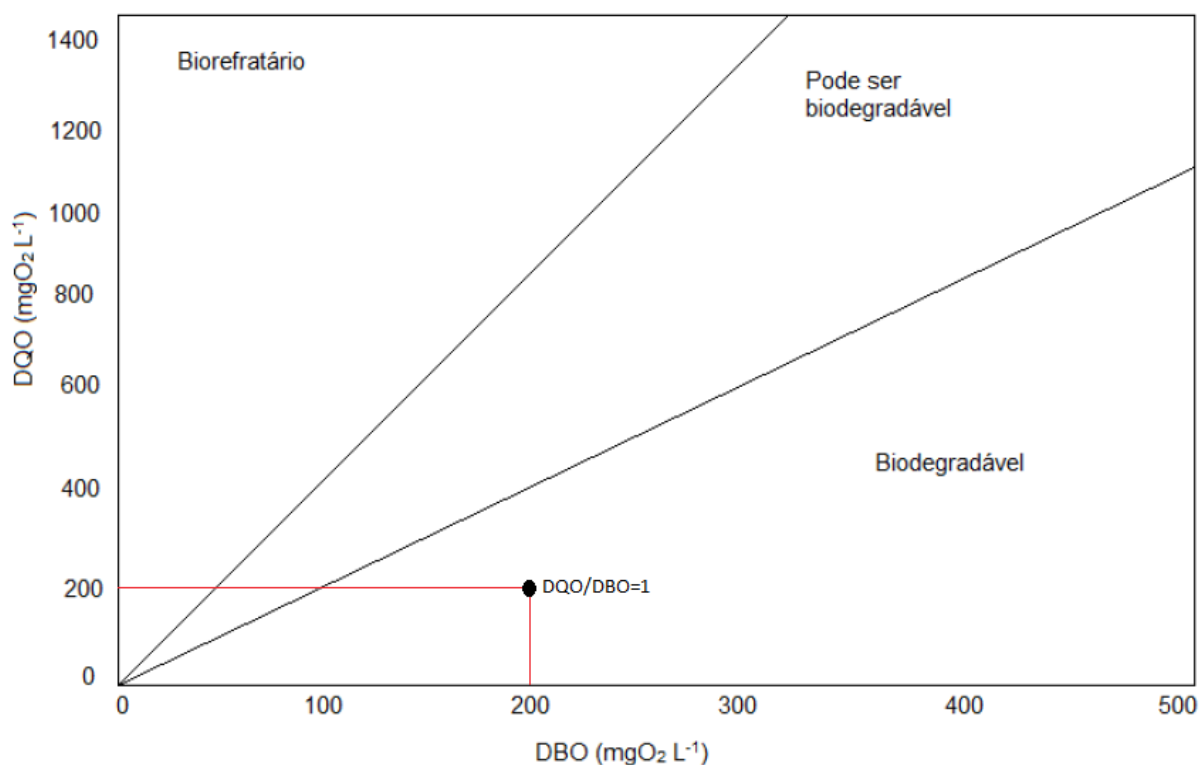


Figura 2 - Valores de DQO e DBO indicativos das alternativas de tratamento de um efluente
Fonte: Adaptado de Jardim e Canela (2004)

3.2 PRODUÇÃO, ETAPAS DO PROCESSAMENTO DA MANDIOCA E GERAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA

A mandioca é cultivada em todas as regiões do Brasil, destacando-se na produção o Pará, Bahia, Paraná, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina e São Paulo. Os maiores produtores são os estados do Paraná, com 333,36 mil toneladas por ano e Mato Grosso do Sul, com 94,7 mil toneladas por ano (CEPEA, 2014). A região oeste do Paraná se apresenta como um importante polo mandiocultor, contendo indústrias de fécula de mandioca distribuídas em diferentes municípios: Assis Chateaubriand, Entre Rios do Oeste, Guaíra, Marechal Candido Rondon, Mercedes, Missal, Nova Santa Rosa, Pato Bragado, Santa Helena e Toledo.

No ano de 2015 o estado do Paraná conta com uma produção de 11,65 mil toneladas de fécula de mandioca por dia (CEPEA, 2015). O grande problema associado a essa produção é a elevada geração da água residuária, contudo já

foram desenvolvidos inúmeros tratamentos para esse efluente, porém estes devem ser adaptados de acordo com o processo que o origina (RIBAS; BARANA, 2003).

Várias etapas presentes nas plantas de processamento de mandioca podem gerar efluentes líquidos, como por exemplo, a lavagem e descascamento de raízes, a extração da fécula, que consiste em separar a polpa do amido livre. Esses procedimentos geram efluentes com presença de materiais inerte e valores baixos de DQO. Já o processo de drenagem do tanque de sedimentação do amido apresenta cargas contaminantes com elevados valores de DQO e DBO. Então, mesmo que a água residuária seja diluída, é uma fonte potencial de poluição, causando impactos na qualidade da água dos corpos hídricos receptores (COLIN et al., 2007 e TRAN et al., 2015).

Existem duas formas de nomenclatura mais conhecidas para o efluente gerado a partir do processamento da mandioca. Uma delas é água residuária, a qual é proveniente do processamento da fécula de mandioca, possuindo carga orgânica elevada, sendo dependente do tipo de processo produtivo. E, além disso, possui potencial tóxico devido à presença do glicosídeo cianogênico (FERNANDES JUNIOR, 2001). Já a outra seria manipueira, com maior potencial poluidor que a água residuária por ser menos diluída. De acordo com Barana (2000), é o líquido proveniente da prensagem da massa de mandioca descascada e ralada, gerado em farinheiras.

Barana (2000) ainda destaca que a DQO da manipueira pode chegar a 100 g DQO L⁻¹, e a geração de cianeto a 140 mg L⁻¹ e Santos (2009) cita que a geração de manipueira é de 300 L para cada tonelada de raiz processada. Campos et al. (2006) encontraram valores de aproximadamente 9500 mg L⁻¹ e 4000 mg L⁻¹ para DQO e DBO, respectivamente de águas residuárias provenientes de fecularias.

Fatores como o processo adotado pela indústria, variedade e época do ano em que a mandioca foi cultivada e condições climáticas locais podem alterar a composição química do efluente gerado (SCHLLEMER, 2013). De acordo com essa variabilidade, a Tabela 1 apresenta dados contrastantes da literatura referente à sua composição.

Tabela 1 – Caracterização físico- química da água residuária proveniente do processamento da mandioca segundo diversos autores

Parâmetro	Colin et al. (2007)	Limons (2008)	Mélo et al. (2005)
DQO (mg L ⁻¹)	5.100,0	32.000,0	16.020,0
DBO (mg L ⁻¹)	1.730,0	-	8.844,00
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	3.670,00	6.000,0	11.900,0
Potencial Hidrogeniônico (pH)	5,5	5,0	3,7
Cianeto Total (mg L ⁻¹)	3,5	-	0,8
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	28	412,2	311,0
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	112	165,2	229,0

A Figura 3 apresenta o processo produtivo da extração do amido.

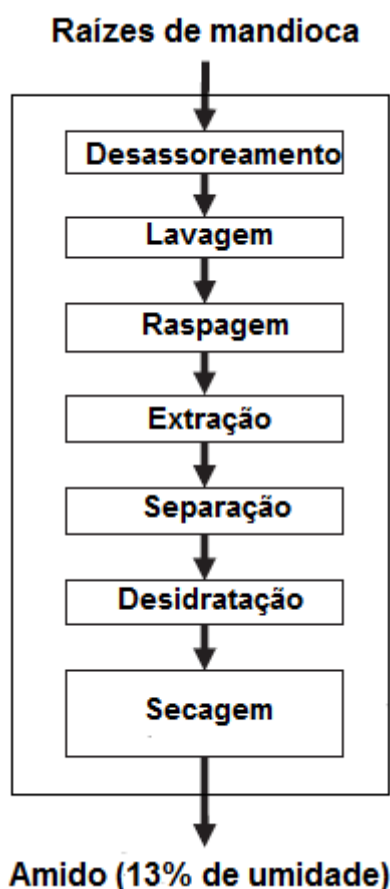


Figura 3 – Processo de extração de fécula de mandioca
 Fonte – Adaptado de Tran et al. (2015)

O desassoreamento consiste na remoção de areia e outros sólidos presentes nas raízes da mandioca. Em seguida a raiz passa pelo processo de lavagem, bem como descamação parcial ou completa. No processo de raspagem, as raízes são moídas, formando-se a polpa. Na extração, a polpa é separada do amido livre, utilizando-se grandes quantidades de água. A separação remove os contaminantes solúveis do amido, por processos de sedimentação. A desidratação consiste na remoção mecânica da água por centrifugação ou sedimentação,

chegando-se a um teor de 33- 45% de umidade. Por último, ocorre a secagem do amido, a fim de se atingir uma umidade de 12-13%, inibindo o crescimento microbiano e aumentando a vida útil (TRAN et al., 2015).

3.3 TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA

Segundo Ubalua (2007) lagoas aeróbias e anaeróbias são as formas mais comuns de tratamento de efluente de fecularia, devido à elevada presença de matéria orgânica. Entretanto, para Fernandes Junior (2001), esse processo pode ser feito em biodigestores, diminuindo o espaço necessário para o tratamento, além de permitir a recuperação e o aproveitamento do biogás gerado.

Nos reatores anaeróbios podem ser utilizados filtros de fluxos ascendentes ou filmes fixos, que impedem a mobilidade do biofilme. De acordo com Borja e Banks (1994), a eficiência na remoção da matéria orgânica e produção de CH₄ são maiores em reatores anaeróbios de filme fixo.

Ribas e Barana (2003), em seu estudo sobre o tratamento da manipueira em um biodigestor tipo plug-flow, demonstrou que com tempo de detenção hidráulico maiores, podem-se alcançar 60% de redução da DQO, 44% de sólidos totais e 60% de sólidos voláteis. O pH foi mantido entre 5,5-6, ideal para as bactérias acidogênicas, sendo necessária a adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 50% para corrigi-lo. O reator utilizado foi o de fase única, no qual as fases acidogênica e metanogênica ocorreram no mesmo compartimento.

O estudo de Kuczman et al. (2011), analisou a produção de biogás a partir da água residuária proveniente de fecularia, em um reator de fluxo tubular horizontal de fase única. Constatou-se que com a diminuição do tempo de retenção hidráulica (TRH), aumenta-se a produção de biogás, fato este explicado pelo aumento no metabolismo dos microrganismos diante da maior quantidade de substrato. Além disso, foram encontrados valores para DQO de 15,72 g L⁻¹, 9,54 g L⁻¹ para sólidos totais e 7,51 g L⁻¹ para sólidos voláteis.

3.4 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia mostra-se como uma opção atrativa de tratamento biológico para efluentes líquidos. Von Sperling (1996) cita que nesse processo a matéria orgânica é convertida a (CO_2) e (CH_4) , porém a maior parte deste é desprendida para a fase gasosa, ocorrendo uma efetiva remoção da matéria orgânica. A formação de CH_4 , por sua vez, mostra-se como uma fonte alternativa de energia, podendo reduzir os custos energéticos gastos pelas indústrias.

A produção de lodo também é um fator importante, pois a digestão aeróbia produz uma quantidade de lodo muito elevada, devido ao rendimento energético, sendo o contrário da anaeróbia, que apresenta uma baixa produção de lodo. Além disso, processos anaeróbios são bem compactos, podendo ser realizados em reatores (FERNANDES JUNIOR, 2001).

A degradação da matéria orgânica por via anaeróbia é um processo oxidativo no qual, a alta concentração de biomassa e sua diversidade proporcionam uma rápida degradação de compostos orgânicos complexos em compostos mais simples (TAY et al., 2006). De acordo com Silva (2009) a degradação de compostos orgânicos por via anaeróbia ocorre em dois estágios, contudo pode ser subdividido em quatro fases principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A Figura 4 exemplifica essas quatro etapas.

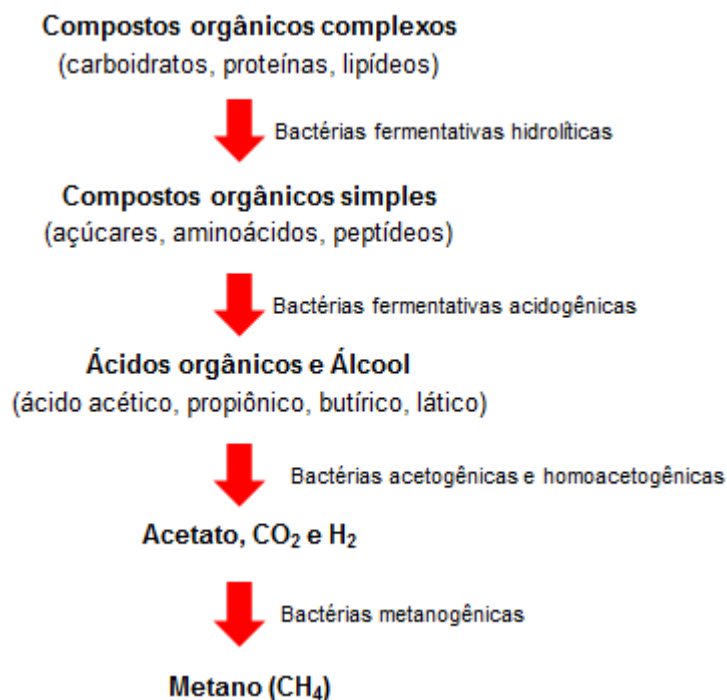


Figura 4 - Etapas da digestão anaeróbia
Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997)

A primeira etapa corresponde à hidrólise de materiais particulados complexos (carboidratos, proteínas, lipídios) em compostos dissolvidos mais simples (glicose, aminoácidos, ácidos graxos). Na acidogênese, os produtos oriundos da hidrólise são metabolizados por bactérias fermentativas acidogênicas, resultando em compostos mais simples, como ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio. Posteriormente, na acetogênese, bactérias acetogênicas e homoacetogênicas são responsáveis pela oxidação de produtos oriundos da acidogênese, formando substratos apropriados para os microrganismos metanogênicos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono). A etapa final do processo, metanogênese, corresponde à conversão de acetato e hidrogênio em metano e dióxido de carbono, sendo efetuada por bactérias metanogênicas (CHERNICHARO, 2007).

Vários estudos relatam a importância do monitoramento da alcalinidade em sistemas anaeróbios. Entretanto o estudo desenvolvido por Jenkins et al., (1991) tem sido base para muitas pesquisas atuais. A alcalinidade parcial deve ser, no mínimo 1200 mg L⁻¹, em termos de carbonato de cálcio (CaCO₃), para que o processo de biodigestão anaeróbia ocorra. Entretanto, de acordo com Raposo et al., (2012) valores de alcalinidade entre 2.500-5.000 mg CaCO₃ L⁻¹ promovem maior

capacidade de tamponamento, permitindo a acumulação de ácidos graxos voláteis (AGV) com pequena queda no pH.

Além disso, de acordo com Ripley et al., (1986), relação Al:AP (alcalinidade intermediária : alcalinidade parcial) superior a 0,3 indica estresse nos biodigestores. A alcalinidade parcial pode ser aproximada à alcalinidade a bicarbonato, uma vez que compreende 80% de bicarbonato e 20% de sais de ácidos orgânicos voláteis. A alcalinidade intermediária pode ser aproximada àquela devido a sais de ácidos voláteis.

3.5 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Em biodigestores, dejetos de animais e resíduos agroindustriais são fermentados por bactérias anaeróbias, sem a presença de oxigênio. Além da redução da matéria orgânica, a grande vantagem de tratamentos anaeróbios é a produção de biogás, sendo esta uma alternativa para suprir as fontes de energias não renováveis. A biodegradabilidade é um fator que pode alterar a geração e a qualidade do biogás, sendo determinada pelo teor de sólidos voláteis. Estes se referem ao teor de matéria orgânica presente nos sólidos em suspensão (APHA, 2012). Para a água residuária proveniente do processamento da mandioca, encontrou-se um valor em torno de 70% de sólidos voláteis (SUZUKI, 2012).

De acordo com Lima (2005) o biogás é composto principalmente por metano (CH_4), gás carbônico (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), gás amoníaco (NH_3), hidrogênio (H_2) e nitrogênio (N_2). Sendo o CH_4 pouco solúvel em meio aquoso, escapa espontaneamente, logo sua recuperação é feita sem consumo extra de energia. A combustão de combustíveis ocasiona a geração de água, devido a presença de hidrogênio. Caso a água se condense, obtêm-se um poder calorífico superior (PCS) do combustível, mas se água estiver no estado gasoso temos o poder calorífico inferior (PCI). O PCS do CH_4 está entorno de 9500 kcal m^{-3} o PCI de 8550 kcal m^{-3} .

A composição do biogás depende do material orgânico utilizado e o tipo de tratamento anaeróbio empregado (CETESB, 2011). Contudo, geralmente seus componentes são os citados na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do biogás

Gás	% do volume
Metano (CH ₄)	50- 70
Dióxido de carbono (CO ₂)	25- 50
Hidrogênio (H ₂)	0- 1
Gás sulfídrico (H ₂ S)	0- 3
Oxigênio (O ₂)	0- 2
Amoníaco (NH ₃)	0- 1
Nitrogênio (N ₂)	0- 7

Fonte: Adaptado de CETESB (2011)

Alguns parâmetros são essenciais aos microrganismos anaeróbios. A temperatura é muito importante pelo fato de estar relacionada ao crescimento biológico, sendo a faixa ideal de 30 °C a 35 °C para condições mesofílicas e 50 a 55 °C para condições termofílicas; o pH, o qual deverá ser mantido entre 6,0 e 8,0, pois fora dessa faixa a atividade dos microrganismos pode ser inibida; o teor de nutrientes deve ser suficiente para suprir as necessidades das bactérias, obedecendo uma faixa ótima de relação carbono/nitrogênio entre 20 e 30; a toxicidade dos compostos também deve ser observada pois as bactérias responsáveis pela produção de biogás são susceptíveis a uma extensa gama de componentes (INOUE, 2008).

De acordo com Chernicharo (1997), embora a estimativa dos requisitos de nutrientes com base na concentração do efluente não seja a mais indicada, a literatura atual refere-se à suplementação de nutrientes com base na DQO. Assumindo-se que os nutrientes presentes no efluente estejam numa forma disponível para os microrganismos, as seguintes relações podem ser utilizadas:

a) Biomassa com baixo coeficiente de produção celular ($Y \sim 0,05$ g SSV g DQO⁻¹):

DQO : N : P = 1000 : 5 : 1

C : N : P = 330 : 5 : 1

b) Biomassa com elevado coeficiente de produção celular ($Y \sim 0,15$ g SSV g DQO⁻¹):

DQO : N : P = 350 : 5 : 1

C : N : P = 130 : 5 : 1

De acordo com Kuczman et al. (2011), sistemas de biogás conduzem a ganhos ambientais, pois possibilita a manipulação de compostos orgânicos, além de reduzir sua lixiviação.

Para se utilizar a energia obtida com a geração do biogás, este deve ser purificado, restando apenas o CH₄. Sendo que quanto maior a porcentagem deste gás, maior o poder calorífico do biogás (COSTA, 2007). Lima (2005) ainda demonstra que 260 L de CH₄ podem gerar até 30 W de eletricidade, com eficiência de 30% na conversão.

Grande (2011) recomenda a remoção de impurezas (compostos de enxofre), água e CO₂, como processos para o tratamento e purificação do biogás. Depois de purificado, o biogás pode atingir um poder calorífico inferior (PCI) de até 6.850 kcal, sendo classificado como fonte de energia primária. Sendo assim, pode ser utilizado em residências e indústrias, destacando-se nesta o fornecimento de vapor, aquecimento de caldeiras e fornos e geração de energia mecânica (LIMA, 2005). A Tabela 3 apresenta a equivalência energética entre o biogás e outros combustíveis, levando-se em consideração o PCI de cada um (OLIVEIRA, 2009).

Tabela 3 - Equivalência entre o biogás e outros combustíveis

Combustível	Valor equivalente a 1 m³ de biogás (PCI = 5.500 kcal)
Álcool anidro	1,1 L
Álcool Hidratado	1,14 L
Gasolina	0,7 L
Óleo diesel	0,6 L
Bagaço de cana	3,0 Kg
Lenha	2,17 Kg
Carvão vegetal	0,9 Kg
Carvão mineral	1,4 Kg
Gás natural	0,64 Kg
Gás liquefeito de petróleo	0, 2 m ³

Fonte: Adaptado de Lima (2005)

3.6 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL

O número de fatores a serem estudados influencia de forma direta na escolha do planejamento experimental adequado e no número de ensaios experimentais necessários. Estes devem ser suficientes para realização de uma análise estatística, de forma a não comprometer a interpretação dos resultados gerados (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Delineamentos compostos foram inicialmente desenvolvidos por Box e Wilson, no ano de 1951. Sendo que o número de ensaios necessários para o

Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é igual a 2^k+2k+n , no qual 2^k corresponde ao número de ensaios fatoriais, $2k$ aos pontos axiais e n às réplicas do ponto central (CECON; SILVA, 2011). A repetitividade dos pontos centrais é usada para calcular o erro referente ao experimento e assim, o grau de variabilidade do processo (SHEN; ZHANG; BJERG, 2012).

De acordo com Cecon e Silva (2011), o DCC combina um ensaio fatorial 2^k mais os ensaios do ponto central. Sua vantagem é a redução no número de ensaios, porém só pode ser utilizado para ajuste de modelos de primeira ordem, quando se pretende avaliar os efeitos dos parâmetros estudados sobre as variáveis dependentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MÓDULO EXPERIMENTAL

Na Figura 5 é apresentada uma ilustração do módulo experimental em perfil e vista superior, o qual é constituído por um reator anaeróbio, operando em sistema de batelada. O reator anaeróbio encamisado (1) foi construído em PVC (policloreto de vinila), com volume útil de 20 L. As duas fases características do processo, acidogênica e metanogênica, ocorreram no mesmo reator, configurando-se como de fase única.

A temperatura foi controlada em todo o sistema a partir da recirculação da água contida no interior de um banho termostático (2), utilizando-se uma bomba para recirculação de água.

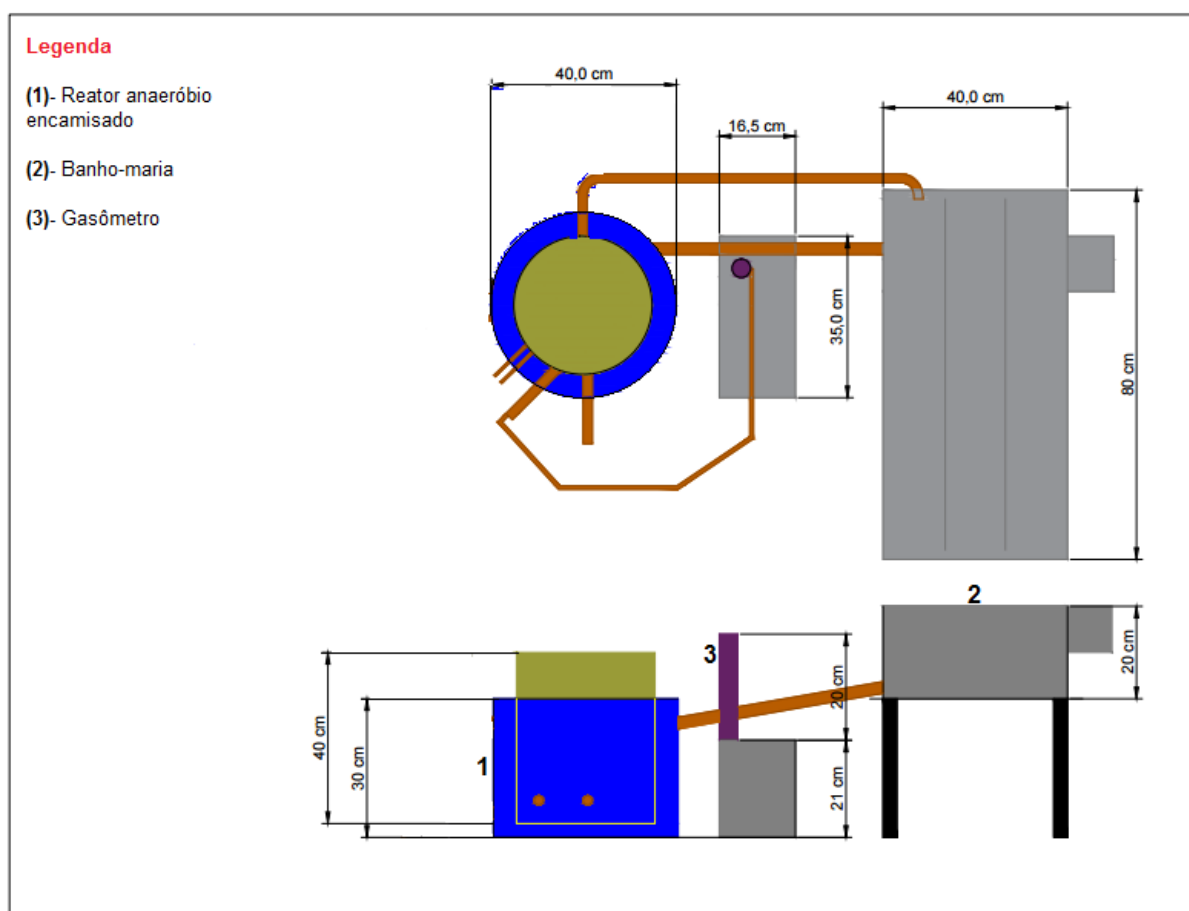


Figura 5- Módulo experimental

O reator anaeróbico estava ligado a um gasômetro (3) localizado externamente ao sistema (Figura 6), onde se adaptou uma mangueira de silicone (4), tendo como função conduzir o biogás até o gasômetro. O tubo maior (5) e o tubo menor (6) foram preenchidos com solução salina acidificada (25% de cloreto de sódio e 3% de ácido sulfúrico) (FERNANDES Jr., 1995), a qual tem como finalidade evitar a dissolução do dióxido de carbono (CO_2), permitindo a quantificação mais precisa do gás gerado no reator. A produção de biogás reduz o volume da solução salina acidificada dentro do tubo menor (6), permitindo a medição da produção diária por meio de escalas graduadas.

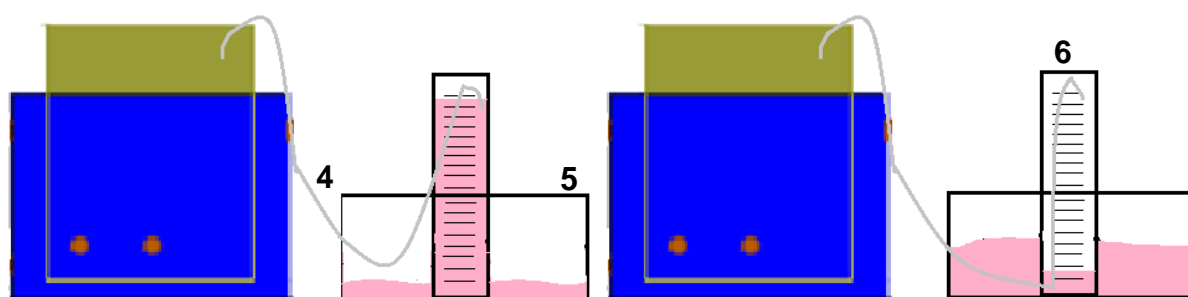


Figura 6- Funcionamento do Gasômetro

4.2 SUBSTRATO

A alimentação do reator foi feita com água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca, a qual foi fornecida por uma fecularia localizada na região Oeste do Paraná. O armazenamento foi em frascos de polietileno tereftalato e conservação por congelamento a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os parâmetros avaliados na caracterização da água residuária foram a DBO, DQO, Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Fósforo (P), Alcalinidade Total, Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis, pH e amido. Para as análises, foram empregadas as metodologias apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Metodologias de análise de Parâmetros Químicos

Parâmetro	Metodologia
DBO	Método 5210B (APHA, 2005)
DQO	Método 5220D (APHA, 2005)
Amido	Método enzimático (SOMOGY, 1945; NELSON, 1944; AOAC, 1975)
Nitrogênio Total Kjeldahl	Método Kjeldahl
Fósforo	Método do Cloreto Estanoso (APHA, 2005)
Alcalinidade Total	Método Titulométrico
Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	Método gravimétrico 2540B (APHA, 2005)
pH	Método Potenciométrico

Para diminuir a quantidade de amido e impurezas ao final do processo, a água residuária proveniente do processamento de fécula de mandioca passou por um pré-tratamento, utilizando-se a técnica de decantação do amido constituinte.

Vale ressaltar que, para cada ensaio experimental foi feita coleta da água residuária sem tratamento, antes do tratamento primário.

4.3 INÓCULO

Para o processo anaeróbio, utilizou-se como inóculo o lodo de um biodigestor anaeróbio aplicado ao tratamento da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca, o qual está localizado na mesma unidade em que foi coletado o efluente para os ensaios experimentais. Previamente à realização dos ensaios experimentais foi avaliada a concentração de Sólidos Totais Voláteis (STV), de acordo com o método Gravimétrico – 2540B (APHA, 2005), uma vez que, a concentração de STV é um indicador da biomassa biologicamente ativa, responsável pelo tratamento biológico da água residuária.

A agitação para o revolvimento do lodo e manutenção da homogeneização do inóculo foi feita mecanicamente com a utilização de um agitador mecânico, a 30 rpm.

Para cada temperatura utilizada no delineamento experimental (Tabela 5), foi feita a aclimatação do inóculo, até atingir uma concentração mínima de STV de 50%, de acordo com a norma VDI 4630.

4.4 CÁLCULO DO PERCENTUAL DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (STV) ADICIONADOS AO REATOR

Para avaliação da redução da concentração de DQO e STV, presentes no reator (STV_r), no processo de biodigestão anaeróbia, foram adicionadas ao reator diferentes concentrações de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo.

Inicialmente, realizou-se a análise da concentração de STV da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca e do inóculo, a fim de realizar a mistura substrato:inóculo (v:v), garantindo o percentual mínimo de STV_i de acordo com as condições estabelecidas pelo DCC para cada ensaio a ser realizado.

4.5 REMOÇÃO DA MATERIA ORGÂNICA CARBONÁCEA E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS

A remoção da matéria orgânica carbonácea foi determinada a partir da análise de DQO, sendo escolhida devido à rapidez na obtenção das respostas. Já a concentração dos STV foi avaliada pelo método gravimétrico 2540B (APHA, 2005).

Amostras foram coletadas no início e no final de cada ensaio, possibilitando a determinação da eficiência de remoção de DQO e sólidos totais voláteis presentes no reator (STV_r) no sistema empregado, de acordo com a equação 1:

$$Eficiência = \frac{(Valor_{inicial} - Valor_{final})}{Valor_{inicial}} \times 100 \quad (eq. 1)$$

4.6 DELINEAMENTO DE TRATAMENTOS

Os efeitos de parâmetros que influenciam no tratamento biológico da água residuária foram avaliados utilizando-se um Delineamento Composto Central (DCC), sendo estes a temperatura e percentual de sólidos totais voláteis do inóculo.

4.7 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO ANAERÓBIO

Devido ao elevado teor de matéria orgânica carbonácea presente na água residuária, os principais objetivos para a etapa do tratamento anaeróbio são a remoção de DQO e STV presentes no reator anaeróbio.

Foram monitorados os fatores temperatura e percentual de STV_i , sendo seus efeitos, sobre a remoção de DQO e STV_r avaliados utilizando-se um Delineamento Composto Central (DCC), ou seja, um esquema fatorial de tratamentos 2^2 , incluindo 4 ensaios fatoriais e 3 repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios. Na Tabela 5, observa-se a matriz do delineamento de tratamentos com os valores codificados e reais dos fatores em estudo, sendo os valores reais definidos a partir de ensaios preliminares.

Tabela 5 - Delineamento de tratamentos

Ensaio	Temperatura (°C)	STV (%)
1	-1(28)	-1(8)
2	-1(28)	1(12)
3	1(42)	-1(8)
4	1(42)	1(12)
5	0(35)	0(10)
6	0(35)	0(10)
7	0(35)	0(10)

O TRH da água residuária no processo de oxidação anaeróbia foi o mesmo para todos os ensaios do delineamento de tratamentos, sendo este de 15 dias, definido a partir de ensaios preliminares. O revolvimento do lodo gerado no reator foi realizado de maneira contínua por meio de agitação mecânica, a 30 rpm.

Quando necessário, utilizou-se, inicialmente, o bicarbonato de sódio e depois o hidróxido de sódio (NaOH) para a correção do pH da água residuária à valores próximos a $7,0 \pm 0,5$, necessários às condições de tamponamento e estabilidade do reator, sendo o monitoramento realizado diariamente.

Para cada variável resposta analisada originou-se um modelo matemático linear, obtido a partir do ajuste estatístico dos resultados correspondentes a todos os ensaios do delineamento principal, utilizando o programa Statistica (versão 7.0) (STATSOFT, 2007). O modelo matemático codificado que se pretende ajustar a partir dos dados experimentais é dado por:

$$\text{reduçãoDQO(\%)} = a_1 + a_2T + a_3STV + a_4TxSTV \quad (\text{eq. 2})$$

$$\text{reduçãoSTV(\%)} = b_1 + b_2T + b_3STV + b_4TxSTV \quad (\text{eq. 3})$$

O modelo matemático linear relaciona as variáveis-resposta às variáveis independentes testadas.

A significância do modelo foi testada pela Análise de Variância (ANOVA) com um intervalo de confiança de 90%, sendo posteriormente validado com base em dados de eficiência de remoção de DQO e STV_r obtidos em um ensaio de validação conduzido em condições de temperatura e percentual de STV_i dentro dos limites em que foi gerado.

A codificação dos valores de temperatura e concentração de STV_i , para posterior aplicação nas equações representativas do processo de biodigestão anaeróbia (remoção de DQO e de STV_r), é feita a partir das equações 4 e 5:

$$X_1 = \frac{T - 35}{7} \quad (\text{eq. 4})$$

Em que:

X_1 = Valor codificado de temperatura

T= Temperatura real

$$X_2 = \frac{STV_i - 10}{2} \quad (\text{eq. 5})$$

Em que:

X_2 = Valor codificado de sólidos totais voláteis, provenientes do inóculo

STV_i = Concentração de sólidos totais voláteis, provenientes do inóculo, real

4.8 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO

Como consequência direta do processo de biodigestão anaeróbia, foi possível avaliar a produção e composição do biogás gerado. Foram registradas diariamente as seguintes informações: volume de biogás produzido (mL); temperatura ambiente (Termômetro TFA Dostmann); temperatura da solução salina acidificada (Termômetro TFA Dostmann); diferença (altura) entre a solução salina

acidificada contida no tubo maior e no tubo menor do gasômetro, a fim de quantificar a pressão interna e; pressão barométrica (Barômetro de Torricelli). A padronização da produção de biogás para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) foi realizada a partir da Equação 6:

$$V_P = V_L \frac{T_P}{T_A} \left(\frac{P_{Int} - P_W}{P_P} \right) \quad (\text{eq. 6})$$

Em que:

V_P = volume de biogás padronizado (mL);

V_L = Volume de biogás registrado do gasômetro (mL);

T_P = Temperatura padronizada (273 K);

T_A = Temperatura Ambiente (K);

P_{Int} = Pressão interna (mbar);

P_W = Pressão de vapor d' água (mbar);

P_P = Pressão padronizada (1.013,25 mbar).

O Cálculo da pressão interna foi realizado com base na Equação 7.

$$P_{Int} = (P_{bar} - \rho gh) \quad (\text{eq. 7})$$

Em que:

P_{Int} = Pressão interna (mbar);

P_{bar} = Pressão barométrica (mbar);

ρ = densidade da solução salina acidificada (Kg m^{-3});

g = gravidade (m s^{-2});

h = diferença (altura) entre a solução salina acidificada contida no tubo maior e no tubo menor do gasômetro (m).

Segundo Strömberg, Nistor e Liu (2014), o vapor de água gera valores superestimados de 2 a 8% do volume do biogás lido em condições normais de temperatura e pressão. Assim, a pressão de vapor d' água (P_W) será considerada visando obter medidas mais exatas da produção de biogás, por intermédio da Equação 8.

$$P_w = 10^{8,1962} - \frac{1730,63}{T_A - 39,724} \quad (\text{eq. 8})$$

Em que:

P_w = Pressão de vapor (mbar);

T = Temperatura ambiente (K).

A composição do biogás gerado foi determinada por meio de Cromatografia Gasosa (CG), com amostragem semanal. Em cada análise foram coletados 0,5 mL do biogás gerado no processo de biodigestão anaeróbia, em uma seringa de vidro de 2,5 mL (Hamilton- Gastight), para a determinação do percentual de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

A análise foi realizada com a utilização de um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica (TCD), marca PerkinElmer, modelo “Clarus 680 GC”, coluna empacotada Plot Q, com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm, utilizando hélio como gás de arraste.

A produção de biogás foi monitorada até o momento em que o volume diário gerado não fosse superior a 1% do volume total acumulado, conforme recomendação da norma VDI 4630. A estabilidade do processo foi monitorada pela análise dos parâmetros pH, ST, STF, STV e DQO, de acordo com as metodologias apresentadas na Tabela 4. Além disso, seguindo recomendações de Ripley et al. (1986), monitorou-se a relação AI/AP (alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial), de modo a garantir que esta relação ficasse próxima a 0,3.

A AP foi determinada pela titulação de 50 mL da água residuária com uma solução de H_2SO_4 (0,01 N) até pH 5,75. Esta alcalinidade é equivalente à alcalinidade bicarbonato. A AI foi determinada pela titulação da amostra, com a mesma solução ácida, até pH 4,3, sendo esta alcalinidade equivalente à alcalinidade dos ácidos voláteis. O cálculo de AP e AI foram realizados por intermédio da Equação 9.

$$\text{Alcalinidade}(AP : AI) = \frac{V \times 0,01 \times 50000}{50} \quad (\text{eq. 9})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos referentes à caracterização da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca.

Tabela 6 – Caracterização da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO	mg L ⁻¹	6014,00
DBO	mg L ⁻¹	1400,00
Amido	%	3,20
Nitrogênio Total	mg L ⁻¹	247,00
Fósforo	mg L ⁻¹	82,50
Alcalinidade Total	mg L ⁻¹	2020,50
pH	-	4,02
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	6581,21
Sólidos Totais Fixos	mg L ⁻¹	1430,65
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	5150,56

Analisando essa tabela, verifica-se que os valores das concentrações de DQO e DBO, encontram-se próximos aos encontrados por Colin et al. (2005), sendo de 5100 e 1730 mg L⁻¹, respectivamente. Já o valor dos sólidos totais, encontra-se próximo ao encontrado por Limons (2008), igual a 6000 mg L⁻¹. Mélo et al. (2007) encontraram um valor para nitrogênio total de 229 mg L⁻¹, também sendo próximo ao valor obtido na caracterização da água residuária.

A relação DQO/DBO da água residuária foi de 4,29, indicando, de acordo com Jardim e Canela (2004), que o efluente é biodegradável.

5.2 CÁLCULO DO PERCENTUAL DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (STV) ADICIONADOS AO REATOR

A Tabela 7 apresenta as proporções da mistura inóculo e água residuária (v:v) para atender as condições estabelecidas pelo DCC. No ensaio 1, por exemplo, para se obter um percentual igual a 8% de STV_i, utilizou-se 15,15 L de água residuária e 4,85 L de inóculo.

Tabela 7 – Proporções da mistura inóculo e água residuária

Ensaio	STV	Efluente	Inóculo	Efluente:Inóculo (v:v) (L)
	DCC (%)	STV (mg L ⁻¹)	STV (mg L ⁻¹)	
1	8	5647	1537	15,15:4,85
2	8	6738	1377	14:06
3	12	4900	1891	14,8:5,2
4	12	6738	1690	12,92:7,08
5	10	9911	1240	10,54:9,46
6	10	8235	1419	12:08
7	10	6309	1199	12,6:7,4

5.3 REMOÇÃO DA DQO

Os resultados referentes à remoção da DQO são apresentados na Tabela 8. A maior remoção foi 96,82%, a 42 °C e 12% de STV, já a menor remoção foi de 6,99%, a 42 °C e 8% de STV.

Pode-se verificar que houve discrepância em um dos pontos centrais do DCC, com relação aos outros dois, o que é explicado pelo fato de ser um tratamento biológico, o qual sofre influência de outros fatores ambientais, não avaliados pelo DCC em questão.

Tabela 8 – Remoção da DQO

Temperatura (°C)	STV inóculo (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
28 (-1)	8 (-1)	41,53
28 (-1)	12 (1)	32,01
42 (1)	8 (-1)	6,99
42 (1)	12 (1)	96,82
35 (0)	10 (0)	95,09
35 (0)	10 (0)	94,51
35 (0)	10 (0)	88,50

O maior valor obtido para remoção, a 42 °C e 12% de STV, foi muito próximo ao encontrado por Kuczman et al. (2011) a 33 °C ±1, de 97%, indicando a possibilidade de que variações de temperatura nessa faixa não alteram significativamente a remoção de matéria orgânica carbonácea.

Já se comparado ao trabalho de Sun et al. (2011), com emprego de reator de multi-estágios, e taxas de remoção de DQO em torno de 78%, o valor encontrado a 42 °C e 12% de STV foi superior.

5.3.1 Avaliação dos Efeitos referentes à remoção de DQO

De acordo com Rodrigues e Lemma (2009), o efeito pode ser definido como a variação causada na variável resposta quando se passa do nível mais baixo para o nível mais alto de uma variável independente. A Tabela 9 apresenta os efeitos da temperatura e percentual de STV_i sobre a remoção de DQO.

Nenhum dos fatores estudados exerceu efeito significativo sobre a remoção de DQO, pois os p-valores encontrados foram superiores ao nível de significância adotado ($\alpha=0,1$).

Tabela 9 – Efeitos relacionados à remoção de DQO

Fatores	Efeitos	Coeficientes	p- valor
Média	64,6414	64,6414	0,0176
T	15,1350	7,5675	0,7018
STV	40,1550	20,0775	0,3450
TxSTV	49,6750	24,8375	0,2606

Para ambos os fatores avaliados e a interação entre eles, o efeito foi positivo, ou seja, ao passar do nível inferior para o superior, houve uma maior remoção de DQO, porém não é estatisticamente significativa.

A seguir, é apresentada na Tabela 10 a ANOVA, a qual foi feita para avaliar a qualidade do ajuste do modelo aos dados de remoção de DQO.

Tabela 10 - Análise de variância para a variável DQO

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	p- valor	R ²
Regressão	4309,098	3	1436,366	0,4658	0,5269
Resíduos	3869,487	3	1289,829		
Total	8178, 585	6			

Os valor de R² obtido para a remoção de DQO foi de 0,5269, indicando que apenas 52,69% da variabilidade nas respostas pode ser explicada pelo modelo.

O p-valor foi superior a 0,1, indicando que o modelo não é estatisticamente significativo a 90%.

5.4 REMOÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS DO REATOR

Os resultados referentes à remoção de STV_r , provenientes da mistura inóculo mais água residuária, são apresentados na Tabela 11. A maior remoção foi 68,9%, a 42 °C e 12% de STV_i , já a menor remoção foi de 21,9%, a 28 °C e 8% de STV_i . A máxima remoção encontra-se na faixa encontrada por Motta (1985), entre 51 e 73%, sendo maior que o valor encontrado por Silva et al. (2011), de 18%. Suzuki (2012) obteve uma eficiência de remoção de 81,94%, porém sua amostra continha 432 mg $STV L^{-1}$ provenientes do inóculo, o qual era constituído por cama de aviário e por isso, possuía uma maior carga orgânica e conseqüentemente uma maior quantidade de STV .

A partir das Tabelas 8 e 11, observou-se que as maiores remoções de DQO e STV_r ocorreram na mesma condição (42 °C e 12% de STV). Como a DQO e o teor de STV quantificam a matéria orgânica biodegradável, os resultados obtidos já eram esperados.

Tabela 11 – Remoção de STV_r

Temperatura (°C)	STV inóculo (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
28 (-1)	8 (-1)	21,9
28 (-1)	12 (1)	55,1
42 (1)	8 (-1)	50,6
42 (1)	12 (1)	68,9
35 (0)	10 (0)	63,1
35 (0)	10 (0)	57,6
35 (0)	10 (0)	59,1

5.4.1 Avaliação dos Efeitos referentes à remoção de STV_r

Na Tabela 12 estão apresentados os efeitos da temperatura e percentual de STV_i (de acordo com o DCC), sobre a remoção de STV_r .

Tanto a temperatura, quanto o teor de STV_i exerceram efeitos significativos sobre a variável resposta, com exceção da interação entre eles, uma vez que os p-valores obtidos foram inferiores ao nível de significância adotado ($\alpha = 0,1$), sendo estes 0,0879 e 0,0565, respectivamente. Como influenciaram de forma positiva, contribuíram com a remoção de STV , ou seja, ao aumentar os níveis dos fatores estudados, eleva-se a remoção de STV presentes no reator.

Tabela 12 – Efeitos relacionados à remoção de STV_r

Fatores	Efeitos	Coefficientes	p- valor
Média	53,7771	53,7771	0,0004
T	21,1900	10,5950	0,0879
STV	25,6800	12,8400	0,0565
TxSTV	-7,4500	-3,7250	0,4446

A partir dos dados de redução de STV, realizou-se o ajuste estatístico, originando o modelo matemático representativo do processo, apresentado na equação 10. Vale ressaltar que, mesmo a interação entre os fatores não sendo estatisticamente significativa, optou-se por manter este termo no modelo.

$$Remoção - STV (\%) = 53,7771 + 10,5950 X_1 + 12,8400 X_2 - 3,7250 X_1 \cdot X_2 \quad (\text{eq.10})$$

A seguir, é apresentada na Tabela 13 a ANOVA, a qual foi feita para avaliar a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 13- Análise de variância para a variável STV_r

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	p- valor	R ²
Regressão	1163,981	3	387,994	0,1000	0,8434
Resíduos	216,061	3	72,020		
Total	1380,042	6			

Os valor de R² obtido para a remoção de STV foi de 0,8434, indicando que 84,34 % da variabilidade nas respostas pode ser explicada pelo modelo.

O modelo foi estatisticamente significativo, pois o p-valor obtido foi igual ao nível de significância adotado ($\alpha=0,1$).

Com a construção da superfície de resposta, pode-se analisar que existe tendência de uma região com maior remoção de STV_r, a temperaturas mais elevadas e teores elevados de STV_i, como apresentado na Figura 7.

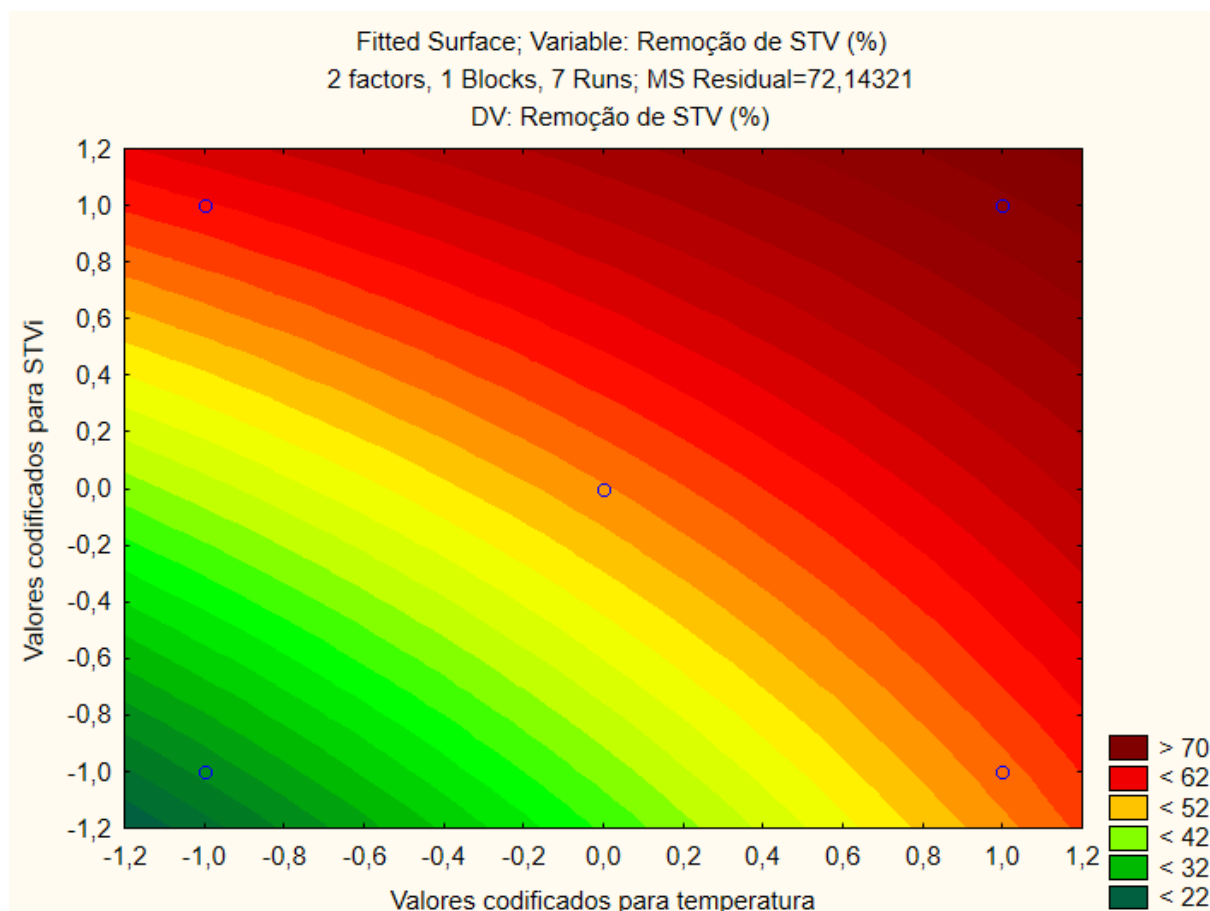


Figura 7 – Superfície de resposta para remoção de STV do reator

5.5 VALIDAÇÃO DOS MODELOS PROPOSTOS

De acordo com Possan (2010), a validação estatística é feita para certificar se os valores obtidos através do modelo proposto são coerentes com os gerados pelo sistema real. Na Tabela 14, observam-se os valores da porcentagem de DQO e STV_r removidos, obtidos com base em um ensaio de validação realizado nas condições de 33 °C (com um valor codificado de -0,29) e 11% de STV (com um valor codificado de 0,5), previstos pelo modelo. Estas condições foram definidas de acordo com a superfície de resposta apresentada na Figura 7, levando-se em consideração que a temperaturas menores, tem-se um menor custo energético.

A equação do modelo que representa a remoção de STV descreveu satisfatoriamente os dados experimentais, apresentando um erro máximo de 3%, reforçando a confiabilidade do modelo. Contudo, o modelo matemático que descreve a remoção de DQO apresentou um erro de 29,24%, indicando que não há representatividade dos dados experimentais, o que já era esperado, visto que o

modelo não foi estatisticamente significativo.

Tabela 14 – Valores de remoção de STV_r e DQO observados e previstos nas condições de 33 °C e 11% de STV

	Valores Observados (%)	Valores Previstos (%)	Erro (%)
STV	54,65	57,66	3,00
DQO	39,64	68,88	29,24

5.6 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO

A Tabela 15 apresenta a produção total de biogás gerado durante o processo de biodigestão anaeróbia, bem como sua caracterização.

Tabela 15 – Produção e caracterização do biogás

Condições Experimentais	Produção Total de Biogás (L biogás g ⁻¹ DQO removida)	Caracterização do Biogás (%)			
		CH ₄	CO ₂	H ₂ S	Outros
28 °C e 8% STV	0,101	-	96,06	-	3,94
28 °C e 12% STV	0,159	61,00	20,00	-	19,00
42 °C e 8% STV	0,000	-	-	-	-
42 °C e 12% STV	0,002	57,20	33,51	0,01	9,28
35 °C e 10% STV	0,634	63,21	20,32	-	16,47
35 °C e 10% STV	0,163	65,11	14,09	0,01	20,79
35 °C e 10% STV	0,071	3,57	62,52	0,24	30,67

De acordo com Chernicharo (1997), nas condições normais de temperatura e pressão, o volume de CH₄ gerado para cada grama de DQO degradada deverá ser de 0,35 L.

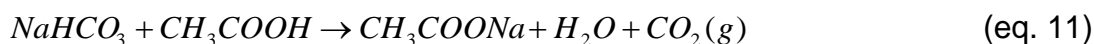
A maior geração de biogás ocorreu em um dos ensaios conduzidos a 35 °C e 10% de STV, sendo de 0,634 L e o percentual de metano foi de 63,21%, correspondente a 0,400 L, atendendo ao volume mínimo de metano gerado por grama de DQO degradada, estabelecido por Chernicharo (1997).

O máximo valor de biogás gerado foi próximo ao encontrado por Fábio et al., sendo 0,555 L biogás g⁻¹ DQO removida, e superior ao encontrado por Colin et al. (2006), de 0,36 L biogás g⁻¹ DQO removida.

A geração de biogás dos ensaios centrais deveria ser semelhante para a triplicata realizada, porém houve uma grande variabilidade entre os resultados. Isso pode ser explicado por diversos fatores: o processo de fabricação do amido, a origem e espécie da mandioca, condições climáticas, variáveis ambientais não

consideradas no delineamento, lembrando que para cada ensaio, foi feita uma nova coleta de água residuária.

Uma situação interessante observada no decorrer dos experimentos, foi a grande quantidade de CO₂ gerada nos ensaios conduzidos a 28 °C e 8% de STV e 35 °C e 10% de STV. Nesses ensaios foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para corrigir a acidez do meio. Essa substância reage com o ácido acético, de acordo com a equação 11, produzindo CO₂, justificando os 96,06% e 62,52% gerados, respectivamente. Lembrando que um percentual alto desse gás na composição do biogás ocasiona uma diminuição do poder calorífico. Vale ressaltar que, para se eliminar um dos fatores que impulsionam a geração de CO₂, substituiu-se o NaHCO₃ por hidróxido de sódio (NaOH) para correção do pH.



Com relação ao monitoramento da relação AI:AP, a Tabela 16 apresenta os valores obtidos em cada ensaio experimental testado. Sendo que, ao final do processo, foi atendida a condição estabelecida por Ripley et al. (1986), sendo esta de 0,3.

Tabela 16 – Valores de AI:AP obtidos nas diferentes condições do DCC

Condições Experimentais	AI:AP
28 °C e 8% STV	0,35
28 °C e 12% STV	0,32
42 °C e 8% STV	0,30
42 °C e 12% STV	0,26
35 °C e 10% STV	0,30
35 °C e 10% STV	0,38
35 °C e 10% STV	0,33

5.7 PRODUÇÃO DE BIOGÁS X VARIAÇÃO DE PH

De acordo com Chernicharo (1997), a faixa ótima de pH para produção de biogás, com elevado teor de metano, está entre 6,6 e 7,4, porém alcança-se uma estabilidade entre 6,0 e 8,0. Análises diárias foram feitas para verificação do pH, sendo os valores apresentados nas Figuras 8 e 9, relacionados com a produção de biogás. Vale ressaltar que, no ensaio conduzido a 42 °C e 8% de STV_i, não houve

produção de biogás, logo não gerou-se gráfico.

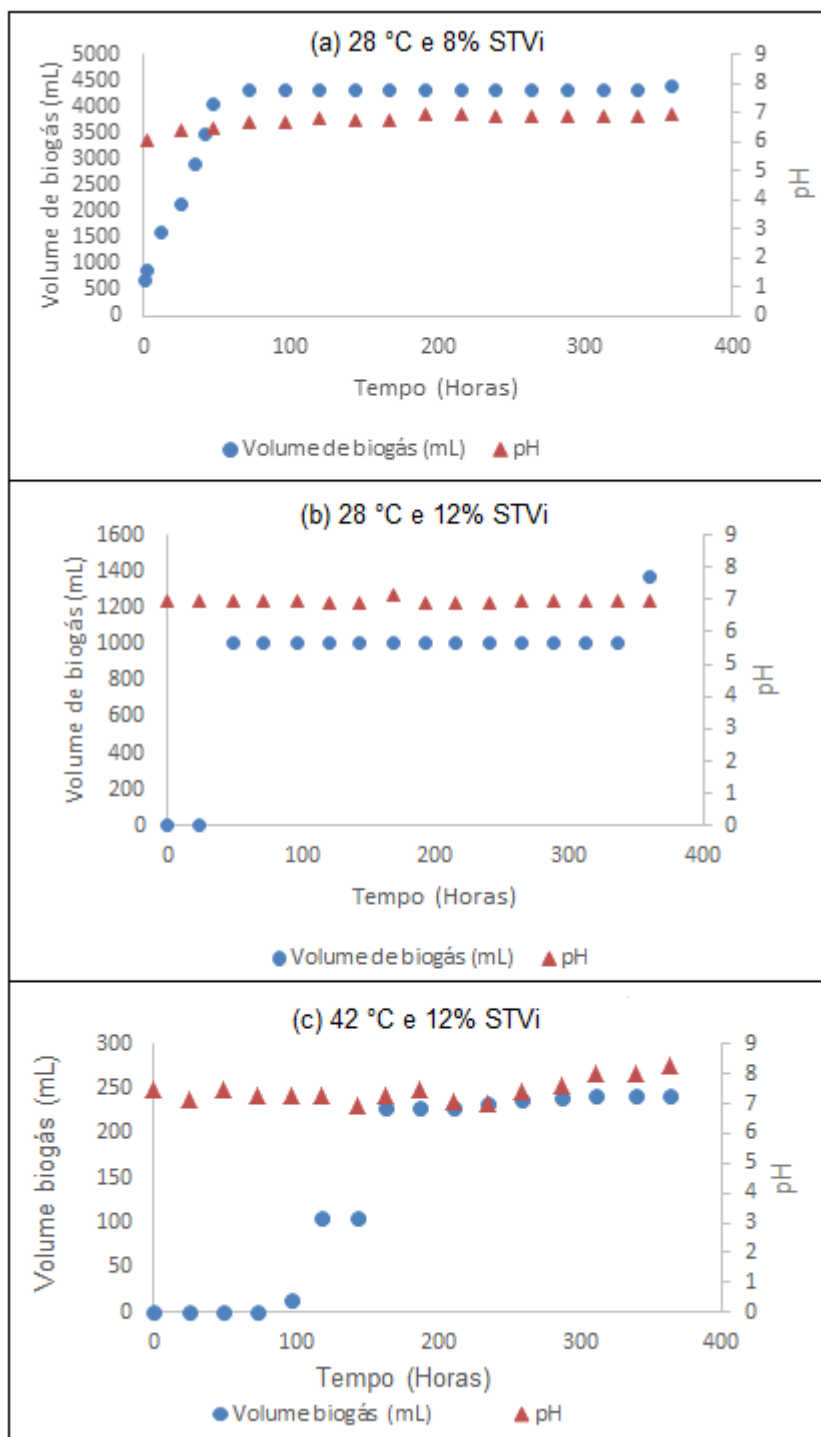


Figura 8 – Valores referentes ao pH e produção de biogás

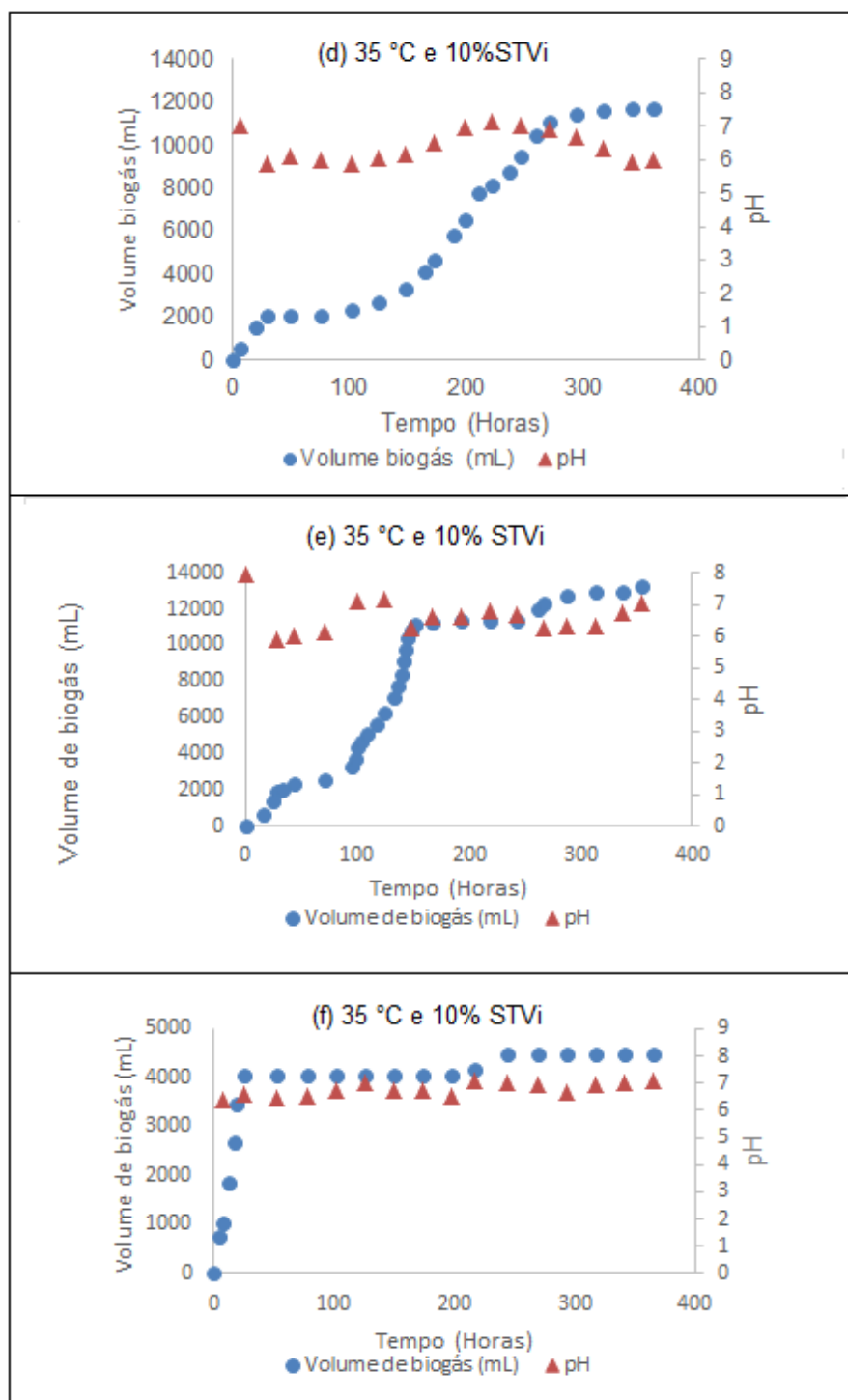


Figura 9 – Valores referentes ao pH e produção de biogás

Em (a), (b), (e) e (f) foi possível observar que com a estabilização do pH entre 7 e 7,5, aproximadamente, também houve estabilização na produção de biogás, e conseqüentemente na atividade biológica. Além disso, nessa condição foi analisado um maior percentual de metano presente no biogás, evidenciado na Tabela 15.

Diferentemente disso, em (d), nota-se que o pH é de aproximadamente 6, indicando redução da atividade biológica, de acordo com Weber (2006), e estabilização da matéria orgânica carbonácea.

6 CONCLUSÃO

A partir das análises de monitoramento do reator, de acordo com as condições estabelecidas pelo DCC, conclui-se que a maior remoção de matéria orgânica carbonácea, em termos de DQO, ocorreu a 42 °C e 12% de STV_i, sendo esta de 96,82%. Contudo, a 35 °C e 10% de STV_i, obteve-se uma remoção de 95,09%, sendo mais vantajoso economicamente utilizar esta condição, pensando-se em escala industrial.

Nenhum dos fatores testados exerceu efeito significativo sobre a remoção de DQO, pois os p-valores foram superiores ao nível de significância adotado ($\alpha=0,1$), indicando que a mesma não apresentou sensibilidade às faixas de temperatura e teor de STV do inóculo avaliadas pelo DCC. O modelo representativo do processo, gerado a partir do ajuste estatístico dos dados referentes à remoção de DQO, apresentou um R² de 0,5269, indicando que apenas 52,69% da variabilidade nas respostas pode ser explicada pelo modelo. E, além disso, o p-valor encontrado, de 0,4658, demonstra que o mesmo não é estatisticamente significativo.

Com relação à remoção de STV_r, a maior remoção observada foi de 68,9%, nas mesmas condições da maior remoção de DQO. Tanto a temperatura, quanto o teor de STV_i exerceram efeitos significativos sobre essa variável resposta, pois os p-valores foram inferiores ao nível de significância adotado ($\alpha=0,1$). O modelo gerado conseguiu explicar 84,34% da variabilidade nas respostas, e como o p-valor foi igual ao nível de significância, o mesmo é considerado estatisticamente significativo. Além disso, foi encontrado um erro máximo de 3%, reforçando a confiabilidade do modelo.

A maior geração de biogás foi de 0,634 L g⁻¹ DQO removida, a 35 °C e 10% de STV, sendo o percentual de metano igual a 63,21%, correspondente a 0,400 L g⁻¹ DQO removida. Com relação ao pH, ao ocorrer sua estabilização entre 7-7,5, também houve estabilização na produção de biogás.

Os resultados encontrados para remoção de DQO e STV_r foram satisfatórios em relação aos objetivos propostos, apresentando eficiência igual ou superior a estudos semelhantes encontrados na literatura.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIROMENT FEDERATION – WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed., Washington, DC: APHA, 2012. Método 2540F.

AOAC. Association of Official Agricultural Chemists. Official Methods of Analysis. 12ed. Washington, s/n., 1094p., 1975.

BARANA, Ana Cláudia. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica**. 2000. 95 f. Tese (Doutorado em Agronomia)- Área de Concentração em Energia na Agricultura- Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2000.

BORJA R., BANKS, C. J. Kinetic study of anaerobic digestion of fruit processing wastewater in immobilized-cell bioreactors. **Biotechnol. Appl. Biochem.**, Vol.20, p.79-92, 1994.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 18 jan. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2015.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 13 maio 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>. Acesso em: 29 maio 2015.

CAMORIM, José Eduardo V.; MORABITO, Reinaldo; RODRIGUES, Maria Isabel. Estudo comparativo de aproximações para redes de filas de manufatura utilizando planejamento de experimentos. **PODes.**, Jaboticabal , v. 6, n. 1, p. 1-34, 2014.

CAMPOS, Alessandro T. et al. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, v. 26, n.1, p. 235-242, 2006.

CARNEIRO, R. L; SILVA, R. S.S. F; BORSATO, D; BONA, E. Métodos de gradiente para otimização simultânea: estudo de casos de sistemas alimentares. **Ciências Agrárias**, Londrina, v.26, n.3, p. 353-362, 2005.

CECON, Paulo Roberto; SILVA, Anderson Rodrigo da. **Introdução à Metodologia de Superfícies de Resposta**. Apostila. Viçosa, 2011. Disponível em: <http://arsilva.weebly.com/uploads/2/1/0/0/21008856/apostila_-_superficie_de_resposta.pdf>. Acesso em 27 out. 2015.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancas-climaticas/biogas/Biog%C3%A1s/17-Defini%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em: 08 jun. 2015.

CETESB- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mortandade de peixes**: Alterações físico químicas. 2006. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/mortandade/causas_materia.php>. Acesso em: 10 maio 2015.

CEPEA- Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Mandioca/CEPEA: Indústria de fécula atinge R\$ 1 bilhão**. Disponível em: <http://cepea.esalq.usp.br/comunicado/Cepea_FeculaMandioca_abr14.doc>. Acesso em: 07 jun. 2015.

CEPEA- Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Mandioca/CEPEA: Produção de fécula é a maior em 12 anos**. Disponível em: <http://cepea.esalq.usp.br/comunicado/Cepea_fecula_maio15.doc>. Acesso em: 15 nov. 2015.

CHERNICHARO, Carlos A. L. **Reatores anaeróbios**: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2.ed. Vol. 5. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1997.

COLIN, X; FARINET, J. L; ROJAS, O; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v.98, n.8, p.1602-1607, 2007.

COUTINHO, Lauro Santana Freire. **Avaliação do potencial de geração de biogás de amostras de resíduos de diferentes profundidades retiradas do Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho**. 2013. Disponível em: <[http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2013/relatorios_pdf/ctc/CIV/CIV-Lauro Santana Freire Coutinho.pdf](http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2013/relatorios_pdf/ctc/CIV/CIV-Lauro%20Santana%20Freire%20Coutinho.pdf)>. Acesso em: 14 jun. 2015.

COSTA, Luzia B. O. **Avaliação do ciclo de vida da produção de biogás via estação de tratamento de esgoto e uso em célula a combustível de óxido sólido**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-24102012-080923/>>. Acesso em: 08 jun. 2015.

DERRINGER G. C.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several responses variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, n.4, p.214-219, 1980.

FELIPE, F.I; RIZATO, M.; WANDALSEN, J.V. Potencial econômico dos resíduos de mandioca provenientes de fecularias no Brasil. In: 47º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 47., 2009, Porto Alegre. **Anais Eletrônicos...**Porto Alegre: SOBER, 2009. Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br/pdf/Manipueira.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

FERNANDES JÚNIOR, A. **Digestão anaeróbia de manipueira em separação de fases: Cinética da fase acidogênica**. Botucatu, 1995. 140 p. Tese (Doutorado em agronomia). Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu - SP, 1995.

FERNANDES JÚNIOR, A. Tratamentos físicos e biológicos da manipueira. In: CEREDA, M.P.(Coord.) **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. Vol.4, cap.10, p.138-50.

FIGUEIRÊDO, Maria Cléa B. et al. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Eng.Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 12, n. 4, p. 399-409, Dec. 2007 .

GRANDE, Carlos A. (2011). Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. **Biofuel's Engineering Process Technology**, Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes (Ed.), ISBN: 978-953-307-480-1, InTech, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/biofuel-s-engineering-process-technology/biogas-upgrading-by-pressure-swing-adsorption>>. Acesso em: 08 jun. 2015.

GIORDANO, Gandhi. **Tratamento e Controle de Efluentes Industriais**. Disponível em: <<http://72.29.69.19/~nead/disci/gesamb/doc/mod7/2.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2015.

INOUE, Keles R. A. **Produção de biogás, caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Engenharia Agrícola- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

JARDIM, Wilson F.; CANELA, Maria Cristina. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 01, p. 3, jun. 2004.

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; ZHANG, X. Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. **Journal water pollution control federation**, v.63, n.1, p.28-34, 1991.

JORDÃO, Eduardo P; PESSÔA, Constantino A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

KUCZMAN, Osvaldo et al . Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenhari Agrícola**, Jaboticabal , v. 31, n. 1, p. 143-149, 2011.

LIMA, Felipe P. **Energia no Tratamento de Esgoto: Análise Tecnológica e Institucional para Conservação de Energia e Uso do Biogás**. 2005. 139 f. Dissertação (Mestrado)- Programa Interunidades de Pós- Graduação em Energia (PIPGE)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

LIMONS, Rafaela S. **Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia* sp. no tratamento de efluentes de fecularia**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

LUCIF, Nicolau G. **Estudos na Represa do Lobo (Itirapina/Brotas- SP): Revisão de algumas Teses e Dissertações Produzidas pelo PPG-SEA**. 2011. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)- Curso Superior de Engenharia Ambiental. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MÉLO, R. F.; FERREIRA, P. A.; RUIZ, AH. A.; de MATOS, A. T.; de OLIVEIRA, L. B. Alterações físicas e químicas em três solos tratados com água residuária de mandioca. **Irriga**, Botucatu, v.10, n.4, p. 383-392, 2005.

MOTTA, L. C. **Utilização de resíduos de indústria de farinha de mandioca em digestão anaeróbia.** 1985. 119 f. Tese (Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas Universidade Estadual de São Paulo. Botucatu, 1985.

NAMIUCHI, N.N. **Biodigestão anaeróbia e características da cama de frangos obtida sob diferentes quantidades iniciais de casca de arroz e três tipos de cobertura de galpões em Dourados.** 2002. 112f. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista – UNESP, Botucatu-SP, 2002.

NELSON, N.A. **Photometric adaptation of the Somogy method for the determination of glucose.** J. Biol. Chem., Baltimore, n.153, p.375-80, 1944.

OLIVEIRA, Rafael D. e. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono.** 2009. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)- Curso de Engenharia Elétrica com ênfase em Sistemas de Energia e Automação. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

POSSAN, Edna. **Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano.** 2010. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.1, p.861-887, 2012.

RIBAS, Maria Magdalena Ferreira; BARANA, Ana Cláudia. Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agricola**. Piracicaba , v. 60, n. 2, p. 223-229, 2003 .

RIVERA, Elmer Alberto C. **Modelo Sistêmico para Compreender o Processo de Eutrofização em um Reservatório de Água.** 2003. 134 f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia de Alimentos- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal water pollution control federation**, v.58, n.5, p.406-411, 1986.

SANTOS, Armínio. Usos e impactos ambientais causados pela manipueira na microregião sudoeste da Bahia-Brasil. In: **LUZON JL; CARDIM M. (coord)**. Problemas sociales y regionales en América Latina: estudio de casos. Barcelona: Universitat de Barcelona, 2009. p. 11-25.

SANTOS, Roberto C. M. M. dos P. **Estudo de parâmetros relevantes da poluição da água por efluentes de lavanderia e tinturaria industriais em um rio não perene**. 2008. 139 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Desenvolvimento de processos ambientais- Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

SCHLLEMER, M. A. **Preparação e caracterização de biofilmes à base de manipueira para a imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco/PR, 2013.

SHEN, Xiong; ZHANG, Guoqiang; BJERG, Bjarne. Investigation of response surface methodology for modelling ventilation rate of a naturally ventilated building. **Building and Environment**, v.54, p. 174-175, 2012.

SILVA, J.L.G.; ANDREANI, C.L.; WATTHIER, E.; GOMES, S.D. Redução de sólidos totais, voláteis e fixos em reatores anaeróbios de fluxo contínuo com meio suporte. In: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais Eletrônicos...**Foz do Iguaçu: SIGERA, 2011. Disponível em: <<http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/t131.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

SILVA, M. O. S. A. Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos. CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1977, p. 121-137.

SILVA, Wellington R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. 2009. 175 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SOMOGY, M. **Determination of blood sugar**. J.Biol. Chem., Baltimore, n.160, p.69-73, 1945.

SOUZA, D. A. **Bacia do Ribeirão e Represa do Lobo: bases ecológicas para o planejamento regional, manejo e conservação**. 182 f. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

StatSoft. Inc. (2007). STATISTICA (data analysis software system). Versão 7.0. www.statsoft.com.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v.34, p.1939-1948, 2014.

SUN, L.; Wan, S.; YU, Z.; WANG, W.; WANG, S. Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, v.104, p.280-288, 2012.

SUZUKI, Ana Beatriz P. **Geração de biogás utilizando cama de aviário e manipueira**. 2012. 60 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Energia na Agricultura- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

TAY, Joo-Hwa et al. **Biogranulation Technologies for wastewater treatment**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.

TRAN, Thierry et al. A comparison of energy use, water use and carbon footprint of cassava starch production in Thailand, Vietnam and Colombia. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 100, p.31-40, 2015.

UBALUA, A. O. Cassava wastes: treatment options and value addition alternatives. **African Journal of Biotechnology**. Nigeria, v. 6, n. 18, p. 2065-2073, 2007.

VALENTE, José Pedro Serra; PADILHA, Pedro Magalhães; SILVA, Assunta Maria Marques. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclet. Quím.**, São Paulo , v. 22, p. 49-66, 1997 .

VDI 4630. **Fermentation of organic materials**. Characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. 92 p. Germany: Verein Deutscher Ingenieure- VDI, 2006.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**: Princípios básicos do tratamento de esgotos. Vol. 2. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1996.

WEBER, Marisa Isabel. **Avaliação da eficiência de um reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerantes.** 2010. 263 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.