

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DO PROCESSAMENTO
DA MANDIOCA EM PROCESSO ANAERÓBIO
COM SEPARAÇÃO DE FASES**

**Célia Regina Granhen Tavares*, Brasília Maria Lofiego Sampaio*,
Fábio Luiz Monteiro Garcia* e Fábio Lupreato Marques***

RESUMO. Uma proposta para reduzir os problemas de instabilidade na digestão anaeróbia de efluentes do processamento da mandioca é a separação física das fases acidogênica e metanogênica. Neste trabalho, foram feitos experimentos em dois reatores anaeróbios. O reator acidogênico foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente da estação de tratamento de esgoto da cidade de Maringá - PR. O reator com volume de 5 litros, foi operado com tempo de retenção hidráulica de 1 dia. Sua concentração afluyente foi de 3.000, 4.500 e 6.000 mg/L e 15 mg/L de DQO e cianeto livre, respectivamente. O reator metanogênico, com volume de 20 litros, foi preenchido com pedaços de bambu seco de 2x2 cm e inoculado com lodo metanogênico. Este reator foi operado com tempo de retenção hidráulica de 4 dias e seu afluyente foi o efluente do reator acidogênico. Os resultados demonstraram uma efetiva redução de compostos tóxicos, tais como: 97% de DQO, 87% de acidez volátil e 96,7% de cianeto livre.

Palavras-chave: digestão anaeróbia, separação de fases, mandioca.

**TREATMENT WASTEWATER FROM CASSAVA
PROCESSING PLANTS BY ANAEROBIC
PROCESS WITH PHASES SEPARATION**

ABSTRACT. The physical separation of the acidogenic and methanogenic phases constitutes a proposal to reduce the problem of instability in the anaerobic digestion of wastewater of the cassava processing. This experiment was carried out in two anaerobic reactors. The acidogenic reactor was inoculated with anaerobic sludge taken from wastewater treatment station of Maringá, State of Paraná. The five-liter reactor was operated with a four-day hydraulic retention time. Its affluent

* Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Câmpus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

Correspondência para Célia Regina Granhen Tavares. E-mail: celia@cybertelecom.com.br

Data de recebimento: 10/06/97.

Data de aceite: 29/07/97.

concentration was 3,000, 4,500 and 6,000 mg/L and 15 mg/L of COD and free cyanide respectively. The 20-liter methanogenic reactor was filled with 2x2cm pieces of dry bamboo and inoculated with methanogenic sludge. This reactor was run with a four-day hydraulic retention time and its affluent was the effluent of the acidogenic reactor. The results showed an effective reduction of toxic compounds such as 97% of COD, 87% of volatile acidity and 96.7% of free cyanide.

Key words: anaerobic digestion, phases separation, cassava.

INTRODUÇÃO

A exploração do cultivo de mandioca (*Manihot esculenta crantz*) no Brasil é mais antiga que a própria história do País. Basicamente, cultivam-se dois tipos de mandioca: a “mansa” ou de “mesa”, de utilização direta no consumo culinário e a brava que não pode ser utilizada *in natura*, apenas quando industrializada.

A diferença básica entre estes dois tipos está no conteúdo de compostos tóxicos, tais como: linamarina, um complexo cianeto.

O efluente do processamento da mandioca brava é chamado “manipueira” e o complexo cianogênico, linamarina, é o seu composto mais tóxico.

Uma alternativa para o tratamento da “manipueira” é um processo anaeróbico o qual pode ser subdividido em dois estágios: acidogênico e metanogênico. No primeiro estágio, bactérias acidogênicas transformam a matéria orgânica em ácidos; no segundo estágio, bactérias metanogênicas agem sobre estes ácidos transformando-os em CO₂ e CH₄.

O ácido cianídrico, proveniente da hidrólise do glicosídeo cianogênico presente na mandioca, é conhecido por sua toxicidade à atividade biológica e também citado como um composto altamente tóxico ao processo anaeróbico.

Yang *et al.* (1980) *in* Motta (1985), realizaram pesquisas para analisar a resposta do processo anaeróbico na presença de cianeto. Durante o experimento, as bactérias passaram por um processo de aclimação ao composto tóxico com concentração de cianeto da ordem de 20 a 40 mg/L. A produção de biogás do sistema não sofreu alteração. O fato demonstra a importância de fazer-se uma adaptação do inóculo ao resíduo que se pretende tratar.

Autores confirmam o catabolismo do cianeto por meios biológicos, sem, no entanto, esclarecerem o mecanismo bioquímico utilizado nessa degradação (Motta, 1985).

Cereda *et al.* (1981), em pesquisas, encontraram a presença de uma via alternada da respiração de certos microrganismos resistentes ao cianeto. Através deste mecanismo, continuaria havendo consumo de oxigênio e formação de água, mesmo em presença de KCN, que inibiria a cadeia respiratória normal. Os autores trabalharam na seleção de microrganismos que possuem via respiratória alternada e que se desenvolvem na manipueira. Os microrganismos isolados foram duas leveduras do gênero *Trichosporon* e duas bactérias não-classificadas.

Quando ambas as bactérias, acidogênica e metanogênica, estão em um mesmo reator, o processo anaeróbio pode passar por instabilidades, causadas pela exagerada acidificação, resultantes da alta taxa de crescimento das bactérias acidogênicas.

Uma proposta para redução desses problemas é a separação física das fases acidogênica e metanogênica, relatada por Pohland e Ghosh (1971). Tal separação faz com que cada grupo de bactérias atue em meios distintos e estes sejam desenvolvidos de tal forma a atender suas necessidades nutricionais, fisiológicas, metabólicas, dentre outras.

O sucesso na aplicação do sistema de 2 fases depende da praticabilidade do processo de separação e manutenção das culturas dominantes de bactérias acidogênicas e metanogênicas em dois reatores separados. Isto pode ser alcançado pelo desempenho do controle cinético sobre cada fase através do ajuste operacional das taxas de diluição e razão de reciclo (Pohland e Ghosh, 1971).

Cereda *et al.* (1990) simularam a composição da manipueira, através de uma suspensão de amido de batata e sais minerais, e, por meio da digestão anaeróbia com separação de fases, avaliaram a fase metanogênica sob a influência da adição de CN⁻.

O reator de leito fixo com 6,5L foi mantido a 32°C e 33°C. O inóculo utilizado foi esterco bovino previamente digerido. O recheio utilizado foram anéis de plástico de PVC rígido de 3x2 cm.

O substrato previamente fermentado, diluído a valores de DQO ao redor de 5 g/L, com pH ajustado a 7,0, era alimentado ao reator com TRH variando entre 3 a 4 dias.

Após alcançada a estabilidade do reator, obteve-se cerca de 85% de redução de DQO, com um TRH médio de 3,5 dias. A produção de metano foi de 0,43l/g DQO removida, o que representa 60% do valor teórico. O teor mínimo de metano no gás foi de 92%, valor bastante superior ao da literatura.

As pesquisas têm mostrado que os processos de digestão anaeróbia, para o tratamento biológico do resíduo da industrialização da mandioca, apresentam certa instabilidade tanto na manutenção e no desenvolvimento dos grupos de bactérias, como no processo de tratamento como um todo, quando se opera com estes dois grupos de bactérias no mesmo espaço físico. É imperioso, portanto, pesquisar formas de resolução de tal problema.

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo principal a avaliação de um sistema de digestão anaeróbia com separação física de fases, para o tratamento da manipueira, proveniente de uma indústria localizada na região noroeste do Paraná.

MATERIAIS E MÉTODOS

Substrato

O efluente utilizado como fonte de carbono foi a manipueira (DQO média 80.000 mg O₂/L), proveniente de uma indústria de farinha e fécula de mandioca, Indemil, localizada no distrito de Formosa, município de Paranavaí, região noroeste do Paraná.

A manipueira coletada na Indemil era devidamente armazenada em refrigeradores sob uma temperatura de -4°C. A coleta da manipueira era feita em galões de plástico de 20l. Após sua chegada ao laboratório, os galões eram deixados em repouso para decantação da areia e outros materiais indesejáveis, ficando apenas a matéria orgânica em suspensão e solubilizada.

Para o preparo do afluente de alimentação diário, a manipueira era retirada do congelador 24 horas antes do seu uso e colocada em refrigeração à temperatura de 5°C, para descongelamento gradual. A manipueira concentrada era diluída com água destilada, para que não houvesse alteração na composição do efluente, de forma a apresentar concentrações afluentes ao sistema de 3.000, 4.500 e 6.000 mg/L medidas em termos de DQO.

O reservatório contendo o afluente final de alimentação dos reatores era mantido sob refrigeração, para não haver preocupação quanto à ação de microrganismos que poderiam ocasionar uma eventual perda ou alteração significativa da fonte de carbono.

Instalação Experimental

A instalação experimental do processo anaeróbio em sistema de 2 fases, utilizada no presente trabalho, era composta de 2 reatores e 1 decantador, como apresentado na Figura 1. Da esquerda para a direita, tem-se: o reator acidogênico (1) de acrílico com 5L de capacidade, em seguida, o decantador (2) com a parte superior de acrílico e, após, o reator metanogênico (3) de PVC com 20L de capacidade. Os reatores foram inoculados com lodo, proveniente da estação de tratamento de esgoto da cidade de Maringá, previamente aclimatado ao efluente.

O reator metanogênico do tipo fluxo ascendente era constituído de uma coluna de PVC com 20cm de diâmetro e 64cm de altura. O reator era do tipo híbrido (reator originário da mistura de duas ou mais concepções de reatores; todavia, esta designação acabou ficando particularizada para o tipo de reator que combina UASB e o filtro anaeróbio), e como material de enchimento foram utilizados fragmentos de bambu seco e rígido, com tamanho de aproximadamente 2x2 cm, ocupando 50% do volume total do reator.



Figura 1. Instalação Experimental.

O pH do reator era mantido entre 7,0 a 7,5 com adição de NaOH 0,5N na corrente de alimentação e o reator operava sob temperatura

ambiente. O reator operou com um tempo de retenção hidráulica de 4 dias.

Métodos analíticos

A acidez volátil e a alcalinidade foram determinadas por métodos titulométricos, segundo metodologia descrita por Silva (1977). A DQO foi determinada por micrométodo, segundo metodologia descrita por Tavares (1992). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica, marca Varian, Modelo 1.420, para a determinação da composição do gás.

A determinação da concentração de cianeto livre foi realizada pelo método da potenciometria direta, utilizando eletrodo seletivo a cianeto, segundo a metodologia descrita por Marins (1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Projetos de vanguarda de tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos reconhecem as diferentes características entre os grupos de bactérias produtoras e consumidoras de ácidos, desenvolvendo processos anaeróbios em dois reatores distintos.

Os benefícios da separação, reconhecidos desde 1958, são endossados pelos resultados satisfatórios obtidos da estabilização e otimização do processo de tratamento.

Neste trabalho, os gráficos, com os percentuais de remoção de DQO, CN, aumento e redução da AV, serão apresentados em forma de carta de controle, uma das ferramentas utilizadas no controle estatístico de processo.

A carta de controle apresenta uma linha central, que representa o percentual médio de um parâmetro, obtido após o processo ter entrado em regime. Nessa carta, apresentam-se também 2 linhas horizontais que representam os limites superior e inferior de controle. Esses limites são apresentados em termos de intervalos em torno do valor médio, com amplitude de 3σ (três vezes o desvio-padrão), ou seja, com um grau de confiabilidade de 99,7%. A curva composta pelos pontos de operação, quando contida dentro do intervalo, representa os dias de estabilidade do processo.

Neste trabalho, as cartas de controle foram confeccionadas após a realização do processo com o objetivo de verificar a confiabilidade dos resultados e demonstrar a estabilidade do processo de tratamento.

Acidez Volátil

A Figura 2 apresenta a evolução da acidez volátil à entrada e à saída do sistema anaeróbio. Os maiores valores da AV, nos primeiros dias de operação, devem-se ao início de operação do reator metanogênico. A partir do 25º dia de operação, considera-se que o sistema entrou em regime permanente, verificado pela constância dos valores de concentração da AV do efluente, cuja concentração média de saída foi de 119,50 mg de $\text{CH}_3\text{COOH/L}$, com desvio-padrão de 35,9.

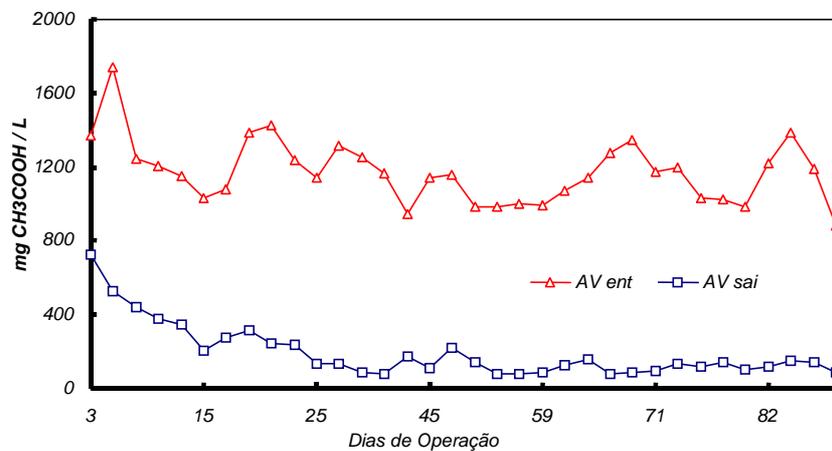


Figura 2. Evolução da acidez volátil do afluente e efluente no processo.

A concentração de ácidos voláteis atingida pelo sistema demonstra que o equilíbrio entre as culturas produtoras e consumidoras de ácidos voláteis foi estabelecido com a separação física das fases. A manutenção de baixos valores da concentração de ácidos voláteis no efluente tratado minimiza, ou até mesmo pode eliminar, a necessidade de algum tipo de tratamento posterior. O sistema de tratamento apresentou um percentual de redução de AV em torno de 87%, verificado na Figura 3. A carta de controle mostra que, no 42º dia de operação, o sistema de tratamento apresentou 53% de redução da AV, resultado este fora de controle provavelmente devido a algum erro experimental, pois destoa totalmente do perfil do processo. Destaca-se também a reprodutibilidade dos percentuais de redução deste parâmetro a partir do 25º dia de operação, desprezando o ponto fora de controle. O período anterior caracterizou-se por uma ascendência gradual do percentual de redução.

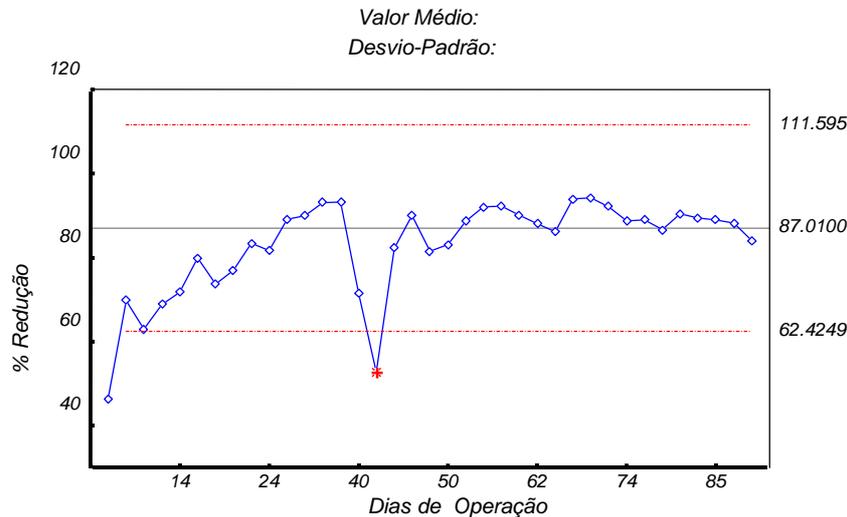


Figura 3. Evolução do percentual de redução de acidez volátil no processo.

A Figura 4 apresenta a evolução do percentual de redução de DQO solúvel do sistema. Verifica-se que a eficiência média de redução foi de 93%. Pode-se observar que no 8º e 40º dias de operação, o sistema reduziu a DQO solúvel num percentual abaixo do limite inferior estabelecido pelo processo. Esses resultados foram devido, provavelmente, a algum erro experimental ou falha no processo de tratamento, pois não representam o perfil do sistema.

A obtenção de elevados fatores de conversão da matéria orgânica a gás é importante, pois, assim sendo, esse efluente terá baixas concentrações de DQO, minimizando seu tratamento posterior, quando este se fizer necessário.

Os resultados foram bastante satisfatórios, quando comparados aos da literatura. Craveiro (1982), trabalhando com reator do tipo mistura completa, obteve uma redução de DQO de 53,8% com um tempo de retenção hidráulica de 20 dias, na mistura de lodo de esgoto e lixo. Motta (1985) alcançou percentuais de redução de DQO em torno de 68,3% com tempo de retenção hidráulica de 20 dias, quando utilizou, na digestão anaeróbia, sistema de fase única e um substrato de 100% de manipueira. Deve-se ressaltar novamente que os autores citados operaram sistemas

com temperaturas controladas e com tempos de retenção hidráulica bem acima dos 5 dias usados no presente trabalho.

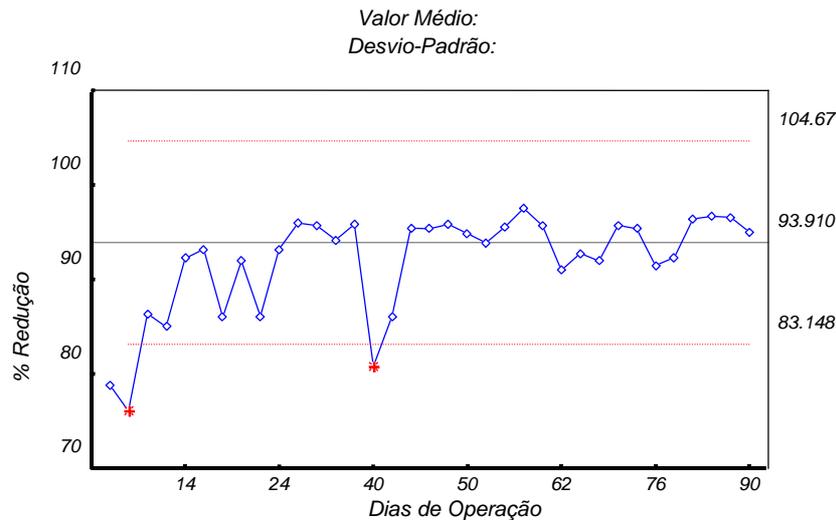


Figura 4. Evolução do percentual de redução de DQO solúvel no processo.

Craveiro (1994), trabalhando com substrato de glicose e utilizando um reator UASB com TRH de 4,4 dias e temperatura de 35° C, alcançou percentuais médios de redução de DQO da ordem de 96,9%.

Cianeto Livre

As Figuras 5 e 6 apresentam o comportamento de cianeto à entrada e à saída do sistema anaeróbio. A concentração média na saída foi de 0,6mg/L. As variações nas concentrações de entrada não comprometeram a constância dos valores de saída do processo

O percentual médio de redução de CN livre no sistema de tratamento foi de 97%, verificado na Figura 7. A carta de controle mostra apenas um único ponto fora do intervalo confiável, provavelmente devido a alguma queda da eficiência do sistema de tratamento, pois encontra-se bem próximo ao limite mínimo.

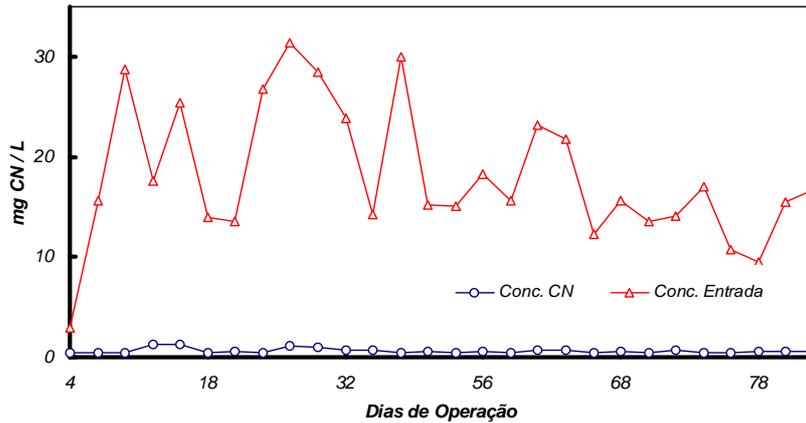


Figura 5. Evolução da concentração de cianeto livre à entrada e à saída.

Valor Médio:
Desvio-Padrão: 0.9637

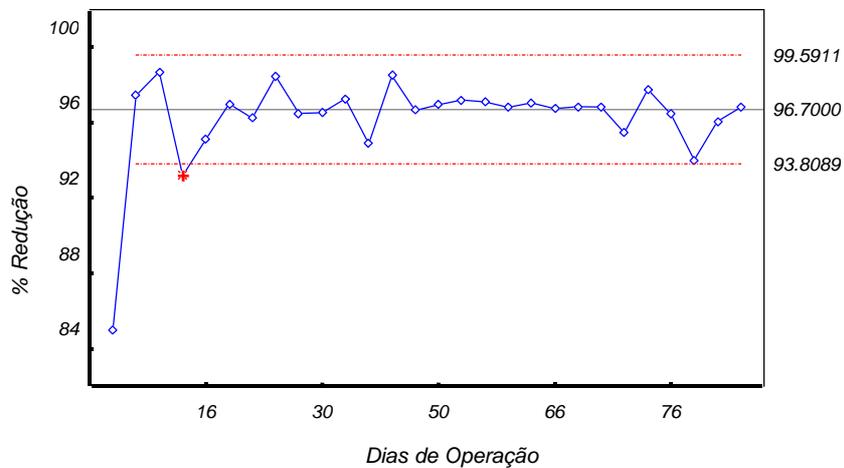


Figura 6. Evolução do percentual de redução de cianeto livre no processo.

Os percentuais de redução obtidos com o sistema foram satisfatórios, semelhantes e, por vezes, melhores que os encontrados na literatura. Motta (1985) em sistema anaeróbio de fase única, alcançou resultados próximos de redução de CN⁻ ao obtido no presente trabalho, 97,9%. O

maior percentual de redução atingido por Fernandes JR (1989) foi de 41,7%. Ambos trabalhando com manipueira.

A curva do percentual de redução apresentou-se estável, sem grandes oscilações, evidenciando que as elevadas concentrações de cianeto afluente ao sistema não desestabilizaram o processo de tratamento.

Gás produzido

Na fase metanogênica do processo anaeróbio com separação de fases, o rendimento de produção de biogás (CO_2 e CH_4) pode ser relacionado diretamente com a percentagem de redução de ácidos voláteis, resultados que, para este trabalho se encontram plotados na Figura 7.

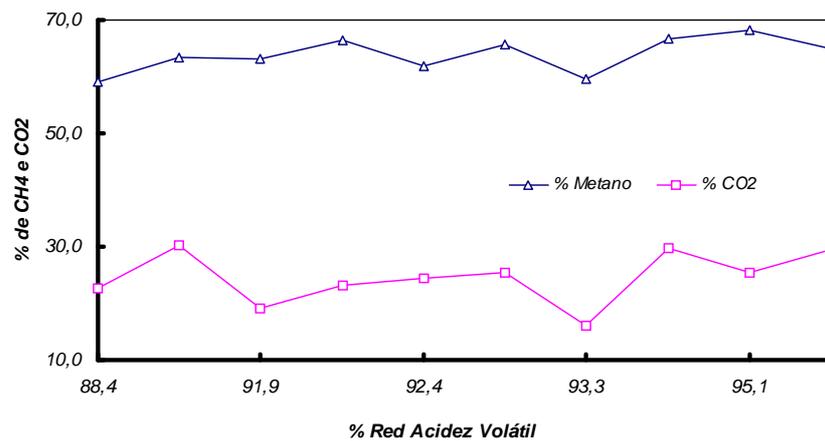


Figura 7. Evolução do percentual de CH_4 e CO_2 em função da redução de acidez volátil.

Esses resultados mostram que o percentual médio de metano na mistura gasosa foi da ordem de 64%, com um desvio-padrão de 2,8815, e que os maiores percentuais de CH_4 foram obtidos em períodos de maior redução de AV. Verificou-se, ainda, que o decréscimo da porcentagem de metano foi em dias, quando a temperatura ambiente se encontrava mais baixa.

Comparando-se os resultados deste trabalho com alguns resultados encontrados na literatura, como os obtidos por Lacerda (1991) e Motta (1985), pode-se considerá-los perfeitamente satisfatórios, uma vez que estes autores obtiveram valores da ordem de 78% e 54,9%, trabalhando

sob temperaturas controladas de 32°C e 35°C, para a digestão da manipueira.

A Tabela 1 apresenta um balanço simplificado da DQO no reator metanogênico e uma avaliação da eficiência do mesmo, com relação à remoção de DQO em função do volume de gás produzido.

Tabela 1. Balanço da massa de DQO em função do volume de gás produzido.

g DQO _e /dia	g DQO _s /dia	g DQO _r /dia	L gás/g DQO _r	L CH ₄ /g DQO _r
15,08	2,17	12,90	0,50	0,32

A massa média de DQO removida por dia no reator metanogênico ficou em torno de 12,90 g , com 6,5L de gás produzido (64% de metano). Dessa forma, obteve-se 0,50L de gás por grama de DQO removida, sendo 0,32L de CH₄. Valor este próximo ao obtido pela estequiometria de degradação da matéria orgânica em metano, 0,35L CH₄/g DQO_r, segundo Liss (1989), *apud* Lacerda (1991).

CONCLUSÕES

Reconhecidas as diferentes características de crescimento, metabolismo e sensibilidade às variações do meio, das bactérias acidogênicas e metanogênicas e efetivando a separação de seus desenvolvimentos, a proposta de tratamento anaeróbio da “manipueira” com separação física de fases mostrou-se altamente viável.

A performance do processo de tratamento anaeróbio com separação de fases foi bastante semelhante às performances de processos que operaram com temperatura controlada e tempos de retenção hidráulica superiores. Eficências médias de remoção de DQO, cianeto livre e acidez volátil da ordem de 87, 97 e 98%, respectivamente, foram conseguidas com tempos de retenção hidráulica relativamente baixos.

Trabalhando-se, separadamente, com as etapas anaeróbias, pode-se ter controle sobre cada uma delas, de modo que a otimização de uma das fases não compromete necessariamente o desenvolvimento da outra.

Os resultados anteriormente apresentados confirmam uma idéia levantada desde a década de 50 e que não mereceu grande destaque por parte dos pesquisadores da área.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CEREDA, M.P., BRASIL, O.G. & FIORETO, A.M.C. Microrganismos com respiração resistente ao cianeto isolados de líquido residual de fecularia. *Phyton*, 41(12):197-201, 1981.
- CRAVEIRO, A.M. *Desempenho e estudos cinéticos de biodigestores híbridos com diferentes porcentagens de enchimento*. São Paulo, 1994. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- CRAVEIRO, A.M. *Influência da proporção de lixo e lodo de esgoto no processo de digestão anaeróbica desses resíduos*. São Paulo, 1982. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- FERNANDES JR, A. *Ocorrência de instabilidade e forma de seu controle na digestão anaeróbia de manipueira em reator de bancada de mistura completa*. Botucatu, 1989. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.
- MARINS, R.V. Determinação de Cianeto Livre por Potenciometria Direta. Utilização do Eletrodo Seletivo a Cianeto. Relatório Técnico ao DME - Projeto Degradação Biológica de Cianetos/Regeneração de Cianetos - Centro de Tecnologia Mineral/CNPq. Rio de Janeiro, 1992.
- MOTTA, L.C. *Utilização de Resíduos de Industrialização de Farinha de Mandioca em Digestão Anaeróbia*. Botucatu, 1985. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.
- POHLAND, F.G. & GHOSH, S. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes - the two-phase concept. *Environm. Lett.*, 1(4):255-266, 1971.
- SILVA, M.O.S.A. *Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, 1977.
- TAVARES, C.R.G. *Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reatores de leito fluidizado trifásico*. Rio de Janeiro, 1992. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.