

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL

**FERMENTAÇÃO METANOGÊNICA MESOFÍLICA DE
MELAÇO E TERMOFÍLICA DE VINHAÇA EM REATORES
UASB**

Alexandre Aníbal Antunez Faria

Tecnólogo em Biocombustíveis

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL

**FERMENTAÇÃO METANOGÊNICA MESOFÍLICA DE
MELAÇO E TERMOFÍLICA DE VINHAÇA EM REATORES
UASB**

Alexandre Aníbal Antunez Faria
Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira
Coorientadora: Profa. Dra. Rose Maria Duda

**Dissertação apresentada à
Faculdade de Ciências Agrárias e
Veterinárias - UNESP, Câmpus de
Jaboticabal, como parte das
exigências para a obtenção do
Título de Mestre em
Microbiologia Agropecuária.**

2014

Faria, Alexandre Aníbal Anunez
F224f Fermentação metanogênica mesofílica de melaço e
termofílica de vinhaça em reatores UASB / Alexandre
Aníbal Antunez Faria. -- Jaboticabal, 2014
vi, 59 p. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias,
2014

Orientador: Roberto Alves de Oliveira

Coorientadora: Rose Maria Duda

Banca examinadora: Leonardo Lucas Madaleno, Valéria
Del Nery

Bibliografia

1. Tratamento anaeróbio mesofílico e termofílico. 2.
Biogás. 3. Metano. 4. Reatores anaeróbios. 5. Reatores
UASB em série I. Título. II. Jaboticabal - Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 628.35



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE JABOTICABAL

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: FERMENTAÇÃO METANOGÊNICA MESOFÍLICA DE MELAÇO E TERMOFÍLICA DE VINHAÇA EM REATORES UASB

AUTOR: ALEXANDRE ANIBAL ANTUNEZ FARIA

ORIENTADOR: Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. ROSE MARIA DUDA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM MICROBIOLOGIA AGROPECUÁRIA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

Departamento de Engenharia Rural / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal

Profa. Dra. VALERIA DEL NERY

Universidade de São Paulo / São Carlos/SP

Prof. Dr. LEONARDO LUCAS MADALENO

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza / Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal

Data da realização: 10 de outubro de 2014.

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

ALEXANDRE ANÍBAL ANTUNEZ FARIA – Filho de Valter Luiz Fonseca de Faria e Deise de Paula Antunez, nascido em São Carlos, no Estado de São Paulo, no dia 16 de maio de 1973. Graduado em Tecnologia em Biocombustíveis pela Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) – SP, em julho de 2011. Em maio de 2012 iniciou o curso de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária, em nível de Mestrado, na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, da Universidade Estadual Paulista - UNESP, situada em Jaboticabal – SP.

Dedico esta dissertação à minha amada esposa Alessandra e aos meus filhos Andressa, Jennifer, Leonardo, Patrick e Rogério que dividiram com meus estudos o tempo que seria deles.

Ao meu irmão Alinson (In memoriam)

AGRADECIMENTOS

A Deus por seu amor e sustentação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira, pela orientação, oportunidade e contribuições, conselhos e paciência. Muito obrigado.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Rose Maria Duda, por sua generosidade, grande ajuda, paciência, conselhos, apoio, contribuições na minha vida acadêmica e pessoal. Muito obrigado.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária da UNESP - FCAV, pelas disciplinas ministradas que foram de grande ajuda neste estudo.

Aos Professores Dr. Leonardo Lucas Madaleno e Dr. Ruben Pablo Schocken-Iturrino (Exame Geral de Qualificação); Dra. Valéria Del Nery e Dr. Leonardo Lucas Madaleno (Banca de Defesa) agradeço pela disponibilidade, participação e pelas valiosas contribuições a este estudo.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação pelo atendimento sempre prestado e funcionários do Departamento de Engenharia Rural em especial ao Ailton pela amizade e ajuda.

Aos amigos e parceiros de laboratório: Alejandra, Áureo, Daiana, Eduardo, Raissa e Valciney, obrigado pela ajuda acadêmica e principalmente pelo apoio pessoal.

À minha esposa e amiga Alessandra pelo apoio, incentivo, ajuda e por estar sempre ao meu lado não importando as circunstâncias.

Aos meus filhos Rogério, Patrick, Andressa, Jennifer e Leonardo pela ajuda como “estagiários” e por compreender minha ausência em muitos momentos.

À minha Mãe Deise que sempre acredita e apoia meus projetos.

À minha irmã Fernanda, tio Pedro, tia Loi, primas-irmãs Carla, Sheila e Priscila, aos meus sobrinhos Larissa, Rafael, Brenda e Carlos e a amiga Benilde, obrigado pelo incentivo e por fazerem parte da minha família.

À minha sogra Teca e cunhados Andressa e Emerson, Ariane e Vitor pelo apoio à família.

À Usina São Martinho pelo fornecimento do lodo, melaço e vinhaça, em especial ao coordenador João Mendes e líderes Jonatas, Jeferson, Nelson e Nilson pela ajuda na liberação dos materiais e na flexibilização do meu horário, a Juliana pela disposição e a meu colega Wilson que se dispôs a trocar de horário todas as vezes que precisei.

À todos o meu sincero muito obrigado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISAO DE LITERATURA	4
3.1	Produção de etanol	4
3.2	Vinhaça de cana-de-açúcar.....	6
3.3	Digestão anaeróbia da vinhaça	10
3.4	Melaço de cana-de-açúcar	19
4	MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1	Local.....	24
4.2	Unidade experimental mesofílico	24
4.3	Partida e operação do reator mesofílico UASB utilizando melaço de cana-de-açúcar	25
4.4	Unidade experimental termofílico	27
4.5	Partida e operação dos reatores termofílicos UASB em dois estágios (R1+ R2) para o tratamento da vinhaça	28
4.5.1	Produção de biogás.....	30
4.5.2	Composição do biogás	30
4.5.2.1	Equipamentos	31
4.5.2.2	Condições de análise	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	Reator mesofílico - UASB R1	32
5.2	Reatores termofílicos em série, UASB R1+ R2	40
5.2.1	Alcalinidade, pH e ácidos voláteis	40
5.2.2	Demanda química de oxigênio e sólidos suspensos	43
5.2.3	Produção e composição do biogás.....	47
5.2.4	Nitrogênio, fósforo.	49
6	CONCLUSÕES	52
7	REFERÊNCIAS	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol em uma Indústria.	5
FIGURA 2. Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).	11
FIGURA 3. Representação esquemática do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).	24
FIGURA 4. Foto do reator anaeróbio (R1) de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).	25
FIGURA 5. Foto dos reatores anaeróbios (sistema R1+ R2) de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). (1) – Bomba diafragma; (2) - Tanque de armazenamento do afluente; (3) – Reator UASB (R1); (4) - Reator UASB (R2); (5) – Tanque de armazenamento do efluente; (6) Gasômetros; (7) – Sistema de aquecimento; (8) – Isolamento térmico.	27
FIGURA 6. Valores de pH no afluente e efluente do reator UASB nas fases I a IV. .	32
FIGURA 7. Valores de alcalinidade parcial (AP) no afluente e efluente do reator UASB nas fases I a IV.	33
FIGURA 8. Valores de ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e efluentes do reator UASB nas fases I a IV.	33
FIGURA 9. Valores de eficiências de remoção com base somente na demanda química de oxigênio (DQO _{total}) do melão adicionado no reator UASB nas fases I a IV.	36
FIGURA 10. Produção volumétrica de CH ₄ (L CH ₄ (L d) ⁻¹) em função da COV no reator UASB.	37
FIGURA 11. Valores médios do Ca, Mg, K e Na no afluente e efluente do reator UASB utilizando melão nas fases II a IV.	38
FIGURA 12. Valores médios do Fe, Mn, Zn e Cu no afluente e efluente do reator UASB utilizando melão nas fases II a IV.	38
FIGURA 13. Valores médios de sólidos voláteis (SV) e fixos(SF) na manta de lodo do reator UASB utilizando melão nas fases I a IV.	39

FIGURA 14. Valores da temperatura diária do ar máxima, média, e mínima durante a operação do reator UASB mesofílico observadas na Estação Agroclimatológica, durante a operação do reator UASB tratando melaço.....	39
FIGURA 15. Valores de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2).....	40
FIGURA 16. Valores de Alcalinidade parcial (AP) no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2).....	41
FIGURA 17. Valores de Alcalinidade total (AT) no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2).....	41
FIGURA 18. Valores de AVT no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2). ..	43
FIGURA 19. Valores de DQOtotal nos reatores UASB (R1 + R2).....	44
FIGURA 20. Valores de DQOdiss nos reatores UASB (R1 + R2). ..	44
FIGURA 21. Valores de eficiência de remoção da DQOtotal em relação a COV no reator UASB (R1). ..	46
FIGURA 22. Produção volumétrica de CH ₄ (L CH ₄ (L d) ⁻¹) no reator UASB R1, R2 e R1+R2 em função da COV aplicado no R1.....	48
FIGURA 23. Porcentagem de metano no biogás nos reatores UASB R1, R2.....	49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composição química media da vinhaça obtida a partir da fermentação de diferentes mostos.	7
TABELA 2. Dados experimentais em reatores anaeróbios no tratamento da vinhaça.	18
TABELA 3. Composição do melaço de cana de açúcar.	19
TABELA 4. Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas na monitorização do reator UASB, R1 , tratando melaço de cana-de-açúcar e dos reatores UASB, R1 e R2, , tratando vinhaça de cana-de-açúcar.	29
TABELA 5. Valores médios da COV, DQOtotal, DQOdiss, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e nitrogênio amoniacal (N-am.) do afluente e efluente obtidos no reator UASB.	35
TABELA 6. Valores médios e coeficiente de variação e concentrações de nitrogênio total (NK) e fósforo total (P-total) obtidos no afluente e efluente do reator UASB.	37
TABELA 7. Valores médios e coeficiente de variação (c.v. em %) das concentrações de pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), ácidos voláteis totais (AVT) e as relações Al/AP obtidos nos reatores UASB R1,R2.	42
TABELA 8. Valores médios COV, DQOtotal, DQOdiss, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) do afluente e obtidos nos reatores UASB R1 + R2.	45
TABELA 9. Valores médios, coeficiente de variação e eficiência de remoção nitrogênio Kjeldahl (NK), nitrogênio amoniacal (N.am.) e fósforo total (P-total) obtidos nos reatores UASB R1 + R2.	49
TABELA 10. Valores médios, coeficiente de variação das concentrações de Ca, Mg, K e Na, obtidos nos reatores UASB R1e R2.	50
TABELA 11. Valores médios, coeficiente de variação (c.v. em %) das concentrações de Fe, Mn, Zn, e Cu, obtidos nos reatores UASB R1 e R2.	51

FERMENTAÇÃO METANOGÊNICA MESOFÍLICA DE MELAÇO E TERMOFÍLICA DE VINHAÇA EM REATORES UASB

Neste trabalho avaliou-se o desempenho de um reator UASB na faixa de temperatura mesofílica utilizando o melaço de cana-de-açúcar diluído como substrato. O reator UASB foi operado TDH de 24 h com COV médias de até 15 g DQOtotal (L d)⁻¹ e foi utilizada a recirculação total do efluente do reator UASB, para diluir o melaço. O inoculo utilizado era proveniente de um reator UASB termofílico tratando vinhaça. Foram observadas produção volumétrica e produção específica de metano de até 0,97 N LCH₄ (L d)⁻¹ e de 0,194 L CH₄ (g DQOtotal removida)⁻¹, respectivamente, o que indicou a adaptação da microbiota utilizando melaço de cana-de-açúcar, desde que seja realizada a suplementação de alcalinidade, nitrogênio e fósforo. Foram observados valores médios de remoção de demanda química de oxigênio, de 64 a 72%, com base na DQOtotal do melaço adicionado. Também avaliou-se o desempenho de dois reatores UASB em série na faixa de temperatura termofílica utilizando a vinhaça diluída como substrato. Os reatores foram operados com TDH de 16 e 7,5 h, respectivamente e COV média de 20 e 35 g DQOtotal (L d)⁻¹, respectivamente. O inoculo utilizado era proveniente do reator UASB mesofílico tratando melaço. Foram observadas produção volumétrica e produção específica de metano de até 0,46 N LCH₄ (L d)⁻¹ e de 0,16 L CH₄ (g DQOtotal removida)⁻¹, respectivamente, o que indicou a readaptação da microbiota.

PALAVRAS- CHAVE: biogás, metano, reatores anaeróbios, reatores UASB em série, tratamento anaeróbio mesofílico e termofílico.

FERMENTATION METHANOGENIC MESOPHILIC OF MOLASSES AND THERMOPHILIC OF VINASSE IN THE UASB REACTORS.

Abstract: This study evaluate the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) in the mesophilic temperature range using molasses sugar cane diluted as substrate. The UASB reactor operated at a hydraulic retention time (HRT) of 24 hours and organic load rate (OLR) averages of up to 15 g total COD (L d)⁻¹ and total recirculation of the effluent of the UASB reactor was used to dilute the molasses. The inoculum used was from a thermophilic UASB reactor treating vinasse. Volumetric and specific yields of methane from methane production to 0.97 N LCH₄ (L d)⁻¹ and 0.194 L CH₄ (g total COD removed)⁻¹, respectively, which indicated the adaptation of microorganisms using molasses were observed sugar-provided supplemental alkalinity, nitrogen and phosphorus is performed. Remove values of chemical oxygen demand of 64 at 72%, with base addition molasses. Also evaluated the performance of two UASB reactors in series in the thermophilic temperature range using the diluted vinasse as substrate. The reactors were operated at HRT of 16 and 7.5 h, respectively, and average OLR of 20 and 35 g total COD (L d)⁻¹, respectively. The inoculum used was derived from mesophilic UASB reactor treating molasses. Specific and volumetric yield of methane production LCH₄ to 0.46 N (L d)⁻¹ and 0.16 L CH₄ (g totalCOD removed)⁻¹, respectively, which indicated the adaptation of the microorganisms were observed.

KEYWORDS : anaerobic reactor, biogas, methane, thermophilic and mesophilic anaerobic reactors, UASB reactor in series

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca no cenário mundial como produtor de cana-de-açúcar, com área cultivada de aproximadamente sete milhões de hectares (AGRINUAL, 2012). É atualmente um dos maiores produtores de etanol do mundo, com uma produção na safra 2012/2013 de 23,226 bilhões de litros (UNICA, 2014).

A necessidade de melhorar a sustentabilidade da produção de bioetanol a partir de cana-de-açúcar no Brasil, tem intensificado a busca pela otimização da utilização de energia dos processos, juntamente com a adequação ambiental dos co-produtos e resíduos gerados.

Entre os resíduos gerados nas destilarias de etanol, destaca-se a vinhaça, pelo volume gerado e o potencial poluidor. A quantidade de vinhaça produzida na destilaria depende do teor alcoólico obtido na fermentação do mosto, de modo que a proporção pode variar de 10 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol produzido (VIANA, 2006).

A vinhaça pode apresentar características importantes, como a cor, devido à formação de melanoidinas a partir da reação de Maillard entre açúcares e proteínas (WILKIE *et al.*, 2000). A vinhaça também possui caramelos de açúcares superaquecidos e furfurais da hidrólise ácida; a presença de metais pesados e poluentes orgânicos, como clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno; compostos fenólicos, como os ácidos tânico e húmico, oriundos da matéria-prima, carotenóides, clorofila, antocianinas, betalainas, riboflavinas, quinonas, caramelos (WILKIE *et al.*, 2000 e ARIMI *et al.*, 2014). A vinhaça também possui valor reduzido de pH, próximo de 4,0 e temperaturas variando na faixa de 80°C a 90°C (WILKIE *et al.*, 2000) no momento que sai do destilador. Na fração mineral, integrando a composição química da vinhaça, o potássio é o elemento predominante.

A vinhaça é utilizada na fertirrigação dos canaviais, mas existe a necessidade de obtenção de alternativas para o seu uso, em virtude do aumento do volume produzido e dos limites para sua aplicação no solo. Uma das

alternativas é a digestão anaeróbia da vinhaça para a produção de biogás, que pode ser utilizado como fonte de energia.

O propósito da digestão anaeróbia de águas residuárias é normalmente a conversão eficiente do material orgânico em metano, mas de acordo com Van Haandel et al., (2013), no caso específico das destilarias de etanol, a remoção de material orgânico da vinhaça é secundário, pois o a vinhaça biodigerida pode ser utilizada na fertirrigação, independentemente da demanda química de oxigênio remanescente.

Conforme descrito, por MOTA et al., (2013), embora a digestão anaeróbia seja reconhecida como a melhor alternativa para o tratamento da vinhaça, ainda não é uma tecnologia bem estabelecida, em virtude das variações nas características da vinhaça e na presença de compostos inibitórios para os microrganismos. A separação dos microrganismos acidogênicos e os metanogênicos no processo de digestão anaeróbia em dois estágios, poderia proporcionar melhor estabilidade para os diferentes grupos de microrganismos e melhor controle do processo (DEMIREL E YENIGUN, 2002).

Entretanto, a vinhaça é um resíduo orgânico sazonal da indústria produzido durante a safra e existe a necessidade de estudos de utilização de outras fontes de carbono para a manutenção dos reatores anaeróbios no período da entressafra.

O melaço de cana-de-açúcar pode ser alternativa para manter o reator anaeróbio produzindo biogás, já que o melaço pode ficar estocado e não se degrada durante este período.

O melaço de cana-de-açúcar é líquido marrom, viscoso e é subproduto da produção de açúcar, sendo produzido na proporção de 40 a 60 quilos por tonelada de cana-de-açúcar processada (PIACENTE, 2005) e a maior aplicação do melaço é para a produção de etanol (ARIMI et al., 2014). O melaço de cana-de-açúcar também é usualmente citado como fonte de carbono para a produção biológica de hidrogênio, em virtude das altas concentrações de glicose, sacarose e frutose, nutrientes minerais e o baixo custo (PARK et al., 2010; KONGJAN et al., 2013; WANG et al., 2013) e também na co-digestão, misturado com águas

residuárias de suínos e de bovino leiteiro para aumentar o potencial de produção de hidrogênio e de biogás (WU et al., 2013; FANG et al., 2011).

De acordo com estudos experimentais realizados por Park et al., (2010) é possível obter mais energia, utilizando o melaço de cana-de-açúcar, para a produção de metano e hidrogênio, de aproximadamente 13,2 MJ/ L do que a utilização do melaço para a produção de etanol, onde obtêm-se 9 MJ/L. Urbaniec e Grabarczyk (2014) utilizando equações teóricas observaram que é possível obter aproximadamente 17% mais energia, quando se utiliza a sacarose para a produção biológica de hidrogênio do que para a produção de etanol, mas advertem que é necessário estudos experimentais.

Neste trabalho foi avaliada a adaptação de lodo termofílico de um reator UASB tratando vinhaça para as condições mesofílicas, utilizando melaço de cana-de-açúcar como substrato. Posteriormente foi avaliada a utilização deste lodo em reatores UASB em série, para o tratamento de vinhaça em condições termofílicas. A realização deste trabalho permitiu estudar o comportamento do lodo microbiano no período da entre-safra, utilizando melaço como substrato em condições mesofílicas e a retomada do reator na safra para o tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar, nas condições termofílicas.

2 OBJETIVOS

- Avaliar a utilização do melaço de cana-de-açúcar diluído, para manter a produção de biogás em um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em escala piloto, na faixa de temperatura mesofílica.
- Simular a retomada do reator UASB em escala real, para o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar, na faixa de temperatura termofílica e verificar o desempenho, quanto a produção de biogás.
- Avaliar a utilização de dois reatores UASB em série para tratamento da vinhaça.

3 REVISAO DE LITERATURA

3.1 Produção de etanol

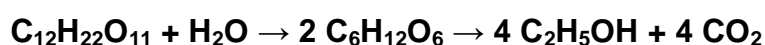
O Brasil tem experiência de décadas na produção do etanol da cana-de-açúcar. Depois da primeira crise do preço do petróleo em 1973/1974, foi iniciado no Brasil, em 1975 até 1989, o Programa Pró-Álcool para diminuir a dependência das importações do petróleo (KOHLHEPP 2010).

O etanol está sendo considerado alternativa viável para diminuir os problemas ambientais e energéticos no Brasil, quando comparado a combustíveis fósseis, pois o etanol apresenta a vantagem de ser proveniente de uma fonte renovável, a cana-de-açúcar.

O Brasil ocupa uma situação privilegiada, pois o etanol produzido a partir da fermentação do caldo de cana-de-açúcar possui produtividade relativamente elevada, comparando-se com outras matérias-primas. (MORAES et al., 2014). Cada hectare cultivado produz em média 80 toneladas de cana-de-açúcar (SOUZA et.al. 2012).

As indústrias sucroenergéticas que produzem açúcar e etanol também utilizam o melaço, subproduto da produção de açúcar, que é utilizado como substrato para a fermentação (Figura 1).

A fermentação alcoólica é um processo bioquímico, responsável pela transformação da glicose em etanol.



As seguintes etapas são necessárias para a produção de etanol:

- Fermentação: O mosto (caldo, melaço+água ou misto) é fermentado por leveduras sendo a mais comum a *Saccharomyces cerevisia* de 8 a 12 horas em dornas. As leveduras se alimentam dos açúcares presente no mosto e quebram as moléculas de glicose produzindo etanol e gás carbônico tendo como produto final o vinho bruto contendo leveduras, açúcar não fermentado e etanol.
- Centrifugação: O vinho bruto é centrifugado e separa-se o fermento do vinho.

- Destilação: O vinho é colocado na primeira coluna de destilação sendo aquecido até evaporar separando-se a vinhaça da flegma, e na segunda coluna (retificação) separa-se o etanol hidratado (97%v/v) da flegmaça, óleo fúsel e etanol de segunda.
- Desidratação: O etanol hidratado é desidratado em coluna com o auxílio do ciclohexano ou peneira molecular, e o produto final é etanol anidro (99,7%v/v).

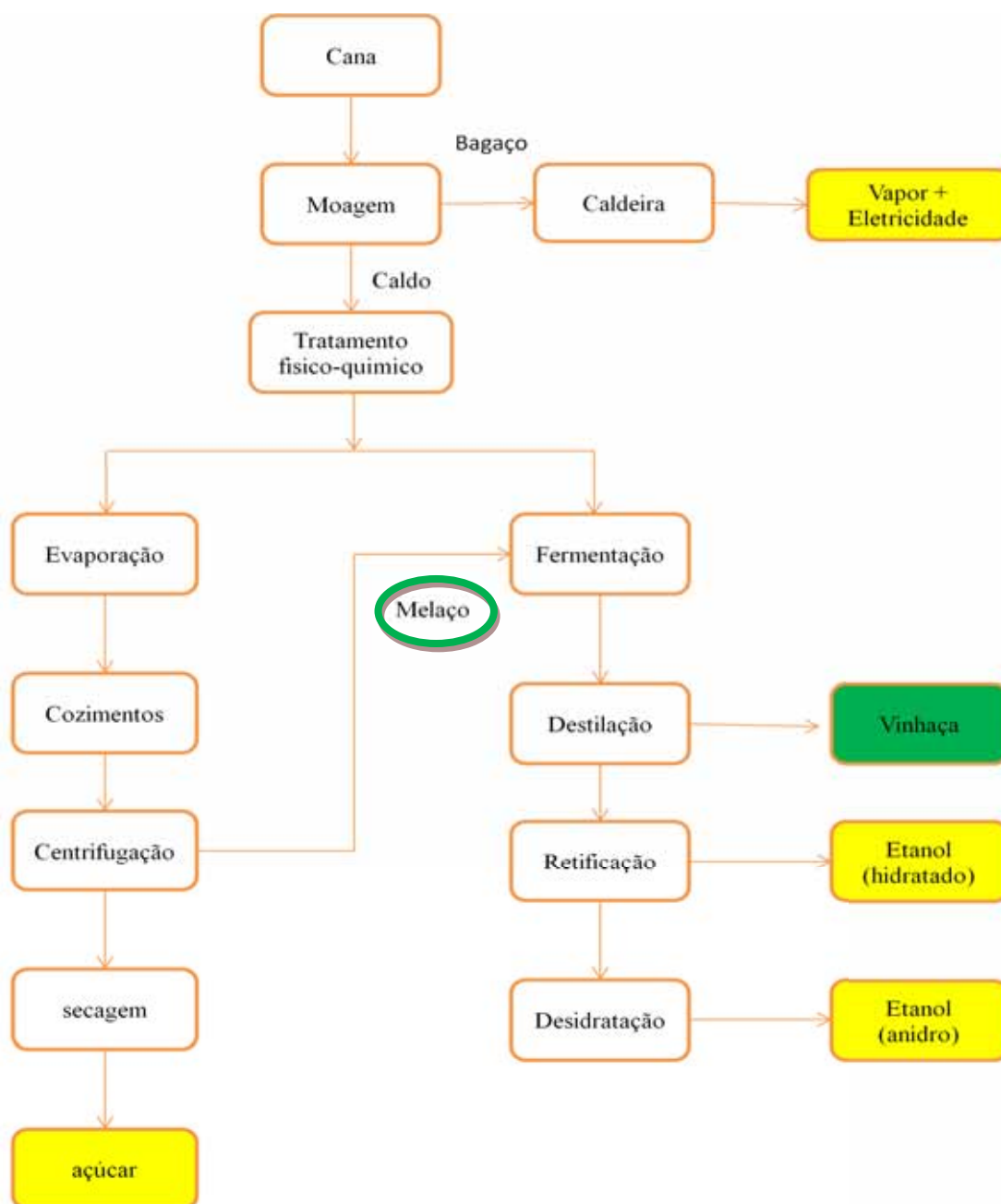


FIGURA 1. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol em uma Indústria.

Do ponto de vista ambiental, a substituição dos combustíveis fósseis pelo etanol resultaria na redução de gases de efeito estufa (GEE) para a atmosfera (GALDOS et al., 2013). As emissões de gases do efeito estufa são em média 76% menores do que às emissões da gasolina (SOUZA, 2012). No entanto, o processo de produção do etanol gera grandes quantidades de resíduos, principalmente a vinhaça, que pode constituir um grave problema ambiental, dependendo na forma de disposição (MORAES et al., 2014).

3.2 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça é resíduo final da produção do etanol etílico por via fermentativa também conhecida pelos nomes de vinhoto, vinhote, garapão, calda, restilo, etc.. É um líquido de cor marrom escuro de natureza ácida, com cheiro que vai do adstringente ao nauseabundo, qualidade que está relacionada ao teor residual de açúcar, o qual por sua vez provoca um processo de putrefação. É o principal resíduo das destilarias de etanol saindo a uma temperatura aproximada de 97°C, apresenta elevada DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e é produzida, em média, na razão de aproximadamente 12 a 14 litros por litro de etanol destilado (FREIRE, CORTEZ, 2000).

Vazoller (1997) relacionou os elevados valores de matéria orgânica, que podem variar de 15 a 45 g DQO L⁻¹, à presença de etanol, açúcar, glicerol e ácidos orgânicos como sendo os principais constituintes da matéria orgânica presente na vinhaça.

A retirada do excesso de levedura das dornas, que depois de seca são comercializadas, influencia as características da vinhaça, diminuindo a concentração de sólidos suspensos, representada pelas leveduras mortas, suspensas na vinhaça. Outro aspecto que também deve ser considerado, na caracterização da vinhaça, é quanto ao tipo de etanol produzido: hidratado ou anidro. A quantidade de vapor é maior na produção do etanol anidro, gerando maior volume de vinhaça (DINIZ, 2010).

Segundo Diniz (2010), a composição da vinhaça depende de vários fatores, como:

- natureza e composição da matéria-prima (pode ser proveniente da fermentação do mosto de caldo de cana, mosto de melaço ou misto);
- natureza da composição dos vinhos e sistema de fermentação;
- levedura utilizada; tratamento da levedura (nutrientes à base de nitrogênio e fósforo), aditivos utilizados na fermentação (ácidos, antibióticos, antiespumantes);
- tipos de equipamentos utilizados na destilação;
- qualidade da água usada na diluição do mosto.
- componentes utilizados para desinfecção e sistema de trabalho.

Segundo Freire & Cortez (2000) a vinhaça é rica em nutrientes, principalmente potássio, além de cálcio, magnésio, manganês e nitrogênio orgânico.

Na Tabela 1 estão descritos os principais constituintes da vinhaça. A concentração encontrada varia de acordo com o tipo de mosto que foi fermentado.

TABELA 1. Composição química média da vinhaça obtida a partir da fermentação de diferentes mostos.

PARÂMETRO	MELAÇO	CALDO	MISTO
pH	4,2 a 5,0	3,7 a 4,6	4,4 a 4,6
Temperatura °C	80 a 100	80 a 100	80 a 100
DQO (mg/l)	65000	15000 a 33000	45000
DBO (mg/l)	25000	6000 a 16500	19800
Sólidos Totais (mg/l)	81500	23700	52700
Sólidos Voláteis (mg/l)	60000	20000	40000
Sólidos Fixos (mg/l)	215000	3700	12700
Nitrogênio (mg/l)	450 a 1600	150 a 700	480 a 710
Fósforo (mg/l P ₂ O ₅)	100 a 290	10 a 210	9 a 200
Potássio (mg/l K ₂ O)	3740 a 7830	1200 a 2100	3340 a 4600
Cálcio (mg/l CaO)	450 a 5180	130 a 1540	1330 a 4570
Magnésio (Mg/l MgO)	420 a 1520	200 a 490	580 a 700
Sulfato mg (SO ₄)	6400	600 a 760	3700 a 3730
Carbono (mg/l)	11200 a 22900	5700 a 13400	8700 a 12100
Relação C/N	16 a 16,27	19,7 a 21,07	16,4 a 16,43
Matéria Orgânica (mg/l)	63400	19500	38000

Fonte: SOPRAL (1996) apud PINTO (1999)

A aplicação de vinhaça na lavoura, bem como fertirrigação é prática adotada por todas as usinas, com tecnologia conhecida e bem definida. Existem inúmeros ensaios que comprovam os resultados positivos obtidos na produtividade agrícola, associados à economia dos adubos minerais (PENATTI et al., 1988).

Solos coberto com palhiço (palha) e que recebem aplicação da vinhaça têm sido associadas às condições físicas favoráveis ao desenvolvimento radicular da cana-de-açúcar, aeração, infiltração e movimento de água no perfil do solo (UYEDA, et al. 2013).

Geralmente a vinhaça é disposta nos solos adjacentes às usinas como fertilizantes para aproveitamento dos nutrientes, mas só deveria ser utilizado com essa finalidade após a matéria orgânica ter sido estabilizada, devido a sua forte ação redutora (MADEJÓN et al., 2001 apud RIBAS, 2006). O efeito dos sais na estrutura do solo ocorre principalmente por interação electroquímica entre os cátions presentes na solução e a fração de argila. A principal característica deste efeito é a expansão da argila quando molhada e sua contração quando seco, principalmente devido ao excesso de sódio trocável. As partículas finas de um solo disperso podem bloquear o seu espaço entre poros, reduzindo significativamente a infiltração (COSTA et al., 2013).

Xavier (2012) em seu estudo comparando vinhaça in natura com concentrado de vinhaça biodigerida concluiu que ambas promovem aumento temporário de pH; a vinhaça biodigerida promove aumento nos teores de potássio similares à vinhaça in natura; a decomposição da palhada não é influenciada pela utilização das distintas vinhaças e que ambas podem substituir a adubação mineral potássica.

Apesar de sua consistência líquida, a vinhaça é considerada um resíduo sólido, classe II A, anexo H, pela NBR 10.004 da ABNT (2004), pois não há solução técnica e econômica para o tratamento convencional eficiente que permita seu lançamento nos cursos d'água, nos padrões exigidos pela lei (CETESB , 2005).

Laime et. al. (2011) em sua revisão verificou a evolução da legislação sobre a vinhaça:

- Portaria MINTER nº 323, de 29/11/1978, Proíbe o lançamento da vinhaça nos mananciais superficiais.
- Resolução CONAMA nº 0002, de 5/06/1984, Determinação da realização de estudos e apresentação de projeto de resolução contendo normas para controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de etanol e pelas águas de lavagem da cana.
- Resolução CONAMA nº001, de 3/01/1986, Obrigatoriedade da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou qualquer ampliação efetuada nas já existentes.
- Lei nº 6.134, de 02/06/1988, art. 5º, do Estado de São Paulo. “Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas”.

Os autores também levantaram as possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça.

- Fertirrigação.
- Combustão da vinhaça.
- Utilização da vinhaça na construção civil.
- Fabricação de ração animal a partir da vinhaça.
- Digestão anaeróbia da vinhaça.

O processo anaeróbio da degradação da vinhaça é tecnologia adequada para a estabilização da matéria orgânica. Tratando a vinhaça em reatores anaeróbios que além da estabilidade da matéria orgânica é produzido metano, que pode ser utilizado na própria indústria para a obtenção de energia. O efluente tratado pode ser usado na fertirrigação de maneira mais segura sem perder as características de fertilizante (VIANA, 2006, LYRA, 2003).

A viabilidade econômica da digestão anaeróbia da vinhaça pode ser mais atrativa valorizando o metano como combustível alternativo e com uma legislação

ambiental mais rigorosa, que dificulte a aplicação da vinhaça *in natura* (LAIME et al., 2011).

3.3 Digestão anaeróbia da vinhaça

O tratamento anaeróbio envolve vários processos metabólicos ocorrendo em diferentes etapas sequenciais e são processos complexos que estão associados à no mínimo três grupos de microrganismos: bactérias acidogênicas, bactérias acetogênicas e microrganismos metanogênicos (Aquino e Chernicharo, 2005), conforme descrito na Figura 2.

Grande parte dos microrganismos acidogênicos fermenta monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos provenientes da hidrólise da matéria orgânica complexa e produzem principalmente ácido acético, propiônico e butírico; alcoóis; cetonas; dióxido de carbono e hidrogênio. Os acidogênicos começam o processo sequencial de degradação e são os que mais se beneficiam de energia, possuindo um tempo mínimo de geração de aproximadamente 30 minutos e se multiplicam rapidamente (AQUINO, CHERNICHARO, 2005). Esta fase é a mais crítica no tratamento da vinhaça, se a quantidade de ácidos gerados for muito maior do que o consumo o reator pode entrar em falência.

O próximo grupo de microrganismos a atuar são os acetogênicos que convertem compostos orgânicos intermediários produzidos pelos acidogênicos em acetato, essas bactérias oxidam os compostos intermediários em substratos ideais para os microrganismos metanogênicos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono), a formação de acetato gera grande quantidade de H_2 reduzindo o pH do meio aquoso.

Os organismos acetogênicos são muito importantes, pois no processo de digestão anaeróbia 60 a 70% dos elétrons do substrato original são direcionados para produção de acetato. A remoção da DQO em fase líquida depende da conversão do acetato em metano (CHERNICHARO, 2007).

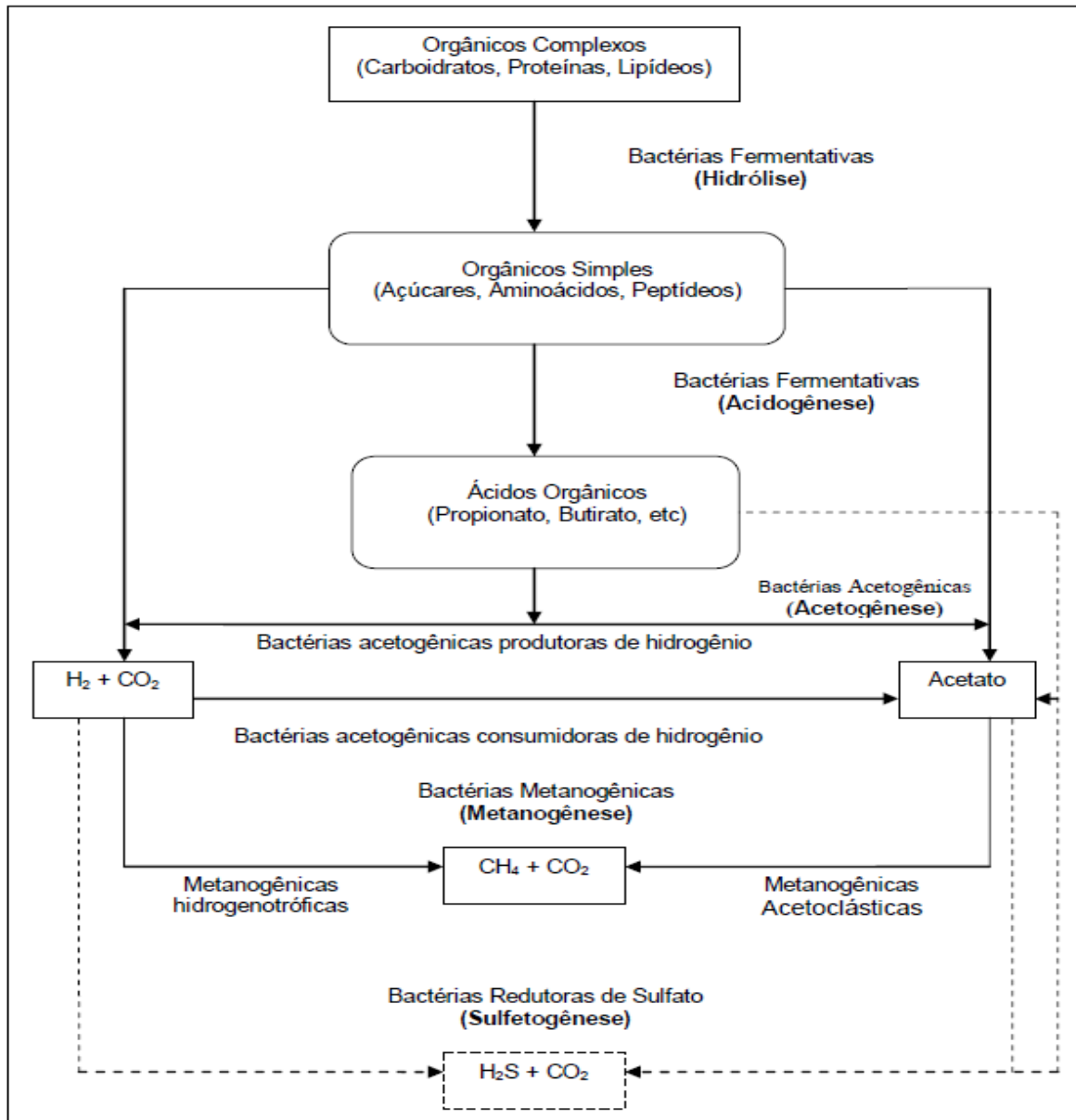


FIGURA 2. Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

A última etapa do processo anaeróbio de digestão dos compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelos microrganismos metanogênicos, que são classificados dentro do domínio das Archeas. Estes microrganismos são diferentes no nível biológico fundamental e foram denominados aqueobactérias para diferenciar das eubactérias (bactérias verdadeiras), como a separação entre estes microrganismos tornou-se clara, o nome original foi alterado para Archaea.

Diversos trabalhos foram realizados, buscando-se o aprimoramento da digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar e de outras fontes, utilizando a vinhaça na faixa de temperatura mesofílica e termofílica, em diversas configurações de reatores e também utilizando-se a combinação de reatores, visando a possibilidade do uso do biogás produzido para produção de energia elétrica.

A primeira experiência em escala real com digestão anaeróbia da vinhaça no Brasil foi instalada na Destilaria Central Jacques Richer em Campos-RJ com um reator tipo indiano modificado com volume de 330 m³, e a aplicação de tempo de retenção hidráulico de 10 dias. A remoção média de DQO foi de 62%, com 16,5 litros de biogás por litros de vinhaça, com 55% de metano. O biogás foi utilizado nos queimadores da caldeira que fora originalmente projetado para operar com óleo, conforme descrito por PINTO (1999).

Recentemente, España-Gamboa et al. (2012) avaliaram um reator UASB em escala de laboratório durante 70 dias tratando vinhaça sob condição de temperatura mesofílica. Os valores médios de COV variaram de 7,3 a 22,2 g DQO (L d)⁻¹ e os autores observaram que o valor ideal para a COV nas condições estudadas foi de 17,05 g DQO (L d)⁻¹ com TDH de 7,5 dias e a produção de metano de 0,263 L CH₄ (g DQO removida)⁻¹ com concentração de metano de 84%.

Vários estudos encontrados na literatura descreve a utilização da vinhaça na faixa de temperatura termofílica, pois a vinhaça produzida nas destilarias de etanol possui temperatura elevada, cerca de 90°C (HARADA et al., 1996). As elevadas temperaturas da vinhaça favorece a aplicação do tratamento termofílico em torno de 60 °C, pois o resfriamento ocorre naturalmente durante a estocagem temporária da vinhaça em tanque de equalização ou durante o percurso até o sistema de tratamento.

Os microrganismos termofílicos que tem aplicação em tratamento de águas residuárias são principalmente dos Domínios Archaea e Eukarya, atuando num faixa de temperatura ótima de 45 a 60 °C, mas podem sobreviver em amplas faixas de temperatura (MADGAN et al., 1998). Segundo MADIGAN et al., (2004) o DNA dos microrganismos termofílicos permanecem intactos em altas

temperaturas, em virtude da presença de grandes quantidades de 2,3 difosfoglicetato cíclico de potássio no citoplasma das células, o que impede danos químicos, tais como a desnaturação que poderia ocorrer.

A velocidade de crescimento dos microrganismos anaeróbios termofílicos é superior ao crescimento dos mesofílicos (WILKIE et al., 2000). Portanto, a digestão termofílica da vinhaça possibilita o uso de reatores menores com altas velocidades de conversão.

Segundo Guerreiro et al. (1999) no tratando águas residuárias de indústria de alimentos, a digestão anaeróbia termofílica pode ser instável a altas temperaturas em virtude da maior susceptibilidade das variações da temperatura, potencializada com as interrupções na alimentação e cargas de choque.

A digestão anaeróbia termofílica da vinhaça apresenta algumas vantagens, de acordo com Vazoller (1997), se comparada a digestão anaeróbia mesofílica. Nas mesmas condições, exceto na temperatura, a vinhaça de 80 a 90°C dispensa o aquecimento e a velocidade das reações bioquímicas para produção de metano são mais rápidas nas condições termofílica. A principal configuração de reatores anaeróbios utilizados para a produção de biogás a partir da vinhaça é o reator UASB.

O reator UASB (Upflow anaerobic sludge blanket) tradicional e desenvolvido na Holanda é caracterizado pela presença de um dispositivo de separação de sólido, líquido e gás, localizado na parte superior do reator (CHERNICHARO, 2005). Existem variações na construção do reator UASB, utilizando o princípio de funcionamento do reator tradicional, incluindo-se o reator UASB com o separador de fases não convencional, na forma de Y, com ângulo de 45° em relação à vertical, conforme proposto por Van Haandel et al. (1999).

O desempenho de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), em escala piloto com 75 m³ de capacidade, foi avaliado para a produção de biogás da vinhaça na faixa de temperatura termofílica, por Souza et al., (1992). Parte da vinhaça produzida era enviada para dois tanques com volume de 10 m³ cada e era misturada com o efluente do reator. Após a partida do reator que foi de aproximadamente 50 dias, as cargas orgânicas volumétricas foram crescentes e atingiram valores de até 26,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ com o TDH de

10,8 h. Durante este período de estabilidade foram observadas eficiências de remoção de DQO_{total} de 71,7%, biogás com 60% de metano, e a produção volumétrica de metano de 0,5 Nm³CH₄/m³ reator dia.

Com base nos estudos realizados por Souza et al., (1992), na Usina São Martinho Pradópolis-SP, foi construído um reator UASB, em 1995, com volume total do reator é de 5.200 m³. Atualmente a Usina São Martinho mantém o reator UASB em pleno funcionamento durante o período da safra. O reator normalmente opera com uma vazão total de 250 m³/h (afluente + recirculação). O tempo de detenção hidráulico médio do reator é de 21 horas. A vinhaça afluente possui temperatura de 55 °C, portanto o reator UASB opera em condições termofílicas, e o metano produzido é usado como fonte de energia para secar levedura (comunicação pessoal).

Foram observadas baixas eficiências de remoção de DQO, de 39 a 67%, e eficiências superiores a 80% de DBO para a vinhaça de cana-de-açúcar, em trabalho relatado por Harada et al. (1996), que operaram por 430 dias um reator UASB termofílico com volume de 140 L e COV variando de 2,4 a 28 g DQO (L d)⁻¹. Os autores atribuem a baixa eficiência de remoção de DQO a vinhaça utilizada que supostamente continha compostos orgânicos de baixa degradabilidade como compostos fenólicos.

O desempenho de um reator anaeróbico de fluxo ascendente em manta de lodo (UASB), em escala de laboratório, no tratamento de vinhaça, em temperatura termofílica também foi avaliado por VIANA (2006). A operação do reator sob condições termofílicas, submetido a um aumento gradual de carga orgânica, atingiu a quantidade máxima de carregamento de 6,5 g de DQO (L dia)⁻¹. Foi constatado uma produção excessiva de ácidos voláteis totais (AVT) que atingiram concentrações de ordem de 1.200 mgHAc/L. A aplicação de altas cargas orgânicas (COV) proporcionava aumento na quantidade de AVT acumulado no sistema, gerando toxicidade ao meio. Em virtude deste fator o valor de COV foi menor do que o encontrado na literatura, tendo como padrão os processos termofílicos. As eficiências máximas de remoção de DQO_{total}, de 92% foram observadas durante o processo de adaptação do lodo, com COV de 1,20 g DQO (L d)⁻¹.

Utilizando a vinhaça produzida a partir da produção de etanol de segunda-geração, KAPARAJU et al. (2010) avaliaram um reator UASB, com volume de 334 mL, em condições termofílicas, com TDH de 2 dias, para a produção de biogás da vinhaça obtida a partir de uma produção de bioetanol da palha de trigo, em escala laboratorial. Os resultados apontam que a COV influenciou a produção de metano teórica, e que foi de até $0,155 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ obtidos com a COV de $17,1 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$, para uma vinhaça diluída 25 % (v/v). Quando a COV aplicada foi de $41,2 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$ para uma vinhaça diluída 50 % (v/v), os rendimentos de metano teórico decresceram para $0,027 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$. Os valores médios de ácidos graxos voláteis aumentaram para de 210 para 1350 mg L^{-1} e as eficiências médias de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ diminuíram de 76 para 31%, para COV de 17,1 e $41,2 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$, respectivamente. Os resultados indicam que a produção de metano em reatores UASB a partir da vinhaça obtida na produção de etanol de palha de trigo é viável apenas para COV de até $17,1 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$. Para COV superior, de acordo com os pesquisadores, pode ocorrer o acúmulo de compostos de baixo peso molecular, provenientes de decomposição de lignina formada durante o pré-tratamento da palha de trigo. A falha no processo em virtude do acúmulo de compostos relacionados com lignina em reator UASB, também foi relatado durante a digestão anaeróbia de efluentes de etanol de segunda geração por TORRY-SMITH et al., (2003).

Em estudo recente, descritos por Costa (2012) e Van Haandel et al., (2013), avaliaram a estratégia operacional para a maximização da produção de metano em reatores UASB, com volume de 23 L, tratando vinhoto obtido da destilação da cachaça. Foram operados quatro reatores UASB (R1, R2, R3 e R4), submetidos a diferentes processos operacionais, sendo que os dois primeiros trabalharam em temperatura ambiente durante 130 dias de operação e os dois últimos em temperatura constante de 37°C durante 60 dias. Os reatores R1 e R3, tidos como reatores referências, e os reatores R2 e R4 em sobrecarga orgânica no intuito de produzir um lodo rico em metanogênicas para elevadas taxas de degradação do substrato. A COV máxima alcançada pelo reator R1 foi de $14 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$, a eficiência do reator variou entre 58% e 92%. O R2 por outro lado, foi submetido a uma COV de $28 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$ e foi observada uma eficiência

média de 48%. Nos reatores R3 e R4, para COV máxima de 35 e 45 g DQO (L d)⁻¹, foi observado eficiência de remoção de DQO de 80 e 65%, respectivamente. O desempenho dos reatores foi comparado com base na carga orgânica volumétrica removida e produção de metano, apresentando dessa forma COV removida máximas de 11, 14, 29 e 31 g DQO (L d)⁻¹ e produção máxima de metano de 82,9, 97,1, 177,4 e 176,9 g CH₄ d⁻¹, respectivamente para os reatores R1, R2, R3 e R4. As avaliações das características do lodo dos reatores, em função das condições operacionais impostas, foram avaliadas através de testes específicos para os lodos dos reatores R1 e R2. O lodo do reator R2 teve significativa evolução nos valores de AME, aumentando de 0,44 g DQO-CH₄ (g SVT d)⁻¹, no início da operação para 0,92 g DQO-CH₄ (g SVT d)⁻¹ no final da operação. O lodo do R1, por sua vez, não foi observado o mesmo aumento nos valores de AME quando comparado ao reator R2, tendo seu valor máximo em 0,68 g DQO-CH₄ (g SVT d)⁻¹. Isso indica que a estratégia operacional de manter um reator UASB com sobrecarga, favoreceu o crescimento de um grupo de microrganismos com elevadas taxas de degradação do substrato.

Além de reatores de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB), vários pesquisadores avaliaram o desempenho de outras configurações de reatores anaeróbios, para o tratamento da vinhaça.

Entre estas outras configurações, pode-se citar como exemplo, o reator anaeróbio operado em batelada (ASBR) em escala de bancada, operado por RIBAS (2006). O ASBR possuía o volume de 7,2 L e foi utilizado para o tratamento da vinhaça oriunda da produção de etanol da cana-de-açúcar, sob condição termofílica e mesofílica. Os valores obtidos de pH efluente do reator termofílico variaram de 8,2 a 8,5 e do mesofílico mantiveram-se entre 7,0 e 8,0. A pesquisadora constatou que a demanda de alcalinidade para manutenção do pH foi maior para o tratamento de vinhaça na temperatura termofílica do que na temperatura mesofílica. No tratamento termofílico a relação HCO₃/DQO foi de 0,4, permitindo a estabilidade da operação para uma maior COV aplicada. No tratamento mesofílico, tal relação foi de 0,2. Os valores da redução de DQO foram maiores quando o reator foi operado sob condição mesofílica que o termofílico. Tal conclusão contraria a literatura a respeito de processos termofílicos

anaeróbios.

Outro exemplo de reator utilizado para o tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar, é o reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) descrito por Fernández et al. (2001) e Fernández et al. (2007). Os pesquisadores avaliaram no primeiro estudo a utilização de carvão ativado e zeólitas naturais, para o tratamento da vinhaça com a aplicação de COV de até 10 g DQO (L d)⁻¹ e observaram resultados similares para os dois meios suportes, com eficiência de remoção de DQO_{total} de até 70% e produção de metano foi de 2 L d⁻¹. No segundo estudo os pesquisadores avaliaram diferentes tamanhos de poros de zeólitas e com a aplicação de COV de até 20 g DQO (L d⁻¹), e observaram uma remoção de até 90% de DQO_{total} e produção até 0,29 L CH₄ (g DQOremovida). Utilizando a técnica de hibridização (FISH) verificaram que os microrganismos anaeróbios predominantes foram *Methanosaeta* e *Methanosarcina* e que reduzido número dos microrganismos sulforedutores. Os pesquisadores concluíram que o tamanho das partículas de zeólitas não influenciaram a comunidade microbiana imobilizada, pois os resultados obtidos são similares.

Também utilizando um reator RALF, Robles-Gonzalez et al., (2012) avaliaram o tratamento da vinhaça na faixa de temperatura mesofílica, utilizando carvão ativado como meio suporte. Aplicando-se COV de 2 a 30 g DQO (L d)⁻¹, obtiveram uma eficiência de remoção de DQO de 60 a 70% e metano no biogás de 49 a 83%. Os autores observaram que os microrganismos começaram a deteriorar-se com COV acima de 30 g DQO (L d⁻¹).

Observa-se que existe uma dificuldade no aumento das COV aplicadas, para as diferentes configurações de reatores anaeróbios, utilizando vinhaça de diferentes origens, principalmente em virtude do aumento excessivo dos ácidos voláteis totais. Conforme descrito, por MOTA et al., (2013), embora a digestão anaeróbia seja reconhecida como a melhor alternativa para o tratamento da vinhaça, ainda não é uma tecnologia bem estabelecida, em virtude das variações nas características da vinhaça e na presença de compostos inibitórios. Bactérias acidogênicas possuem maiores taxas de crescimento no consórcio microbiano anaeróbio e geralmente são mais resistentes a condições de *stress* ambiental que as bactérias acetogênicas e as arqueias metanogênicas (MOTA et al., 2013).

Conforme descrito por Demirel e Yenigun (2002), separando as acidogênicas e as metanogênicas no processo de digestão anaeróbio, proporciona-se uma melhor estabilidade para os diferentes grupos de microrganismos e um melhor controle do processo, que de acordo com MOTA et al., (2013) proporcionaria a melhoria na eficiência de remoção de material orgânico, redução de efeitos inibitórios dos compostos tóxicos, tolerância as choques orgânicos e conseqüentemente maior produção de biogás e redução no acúmulo de ácido propionico.

Resumidamente Nasr et al., (2012) cita que a finalidade do sistema anaeróbio em duas fases é aumentar a eficiência e produzir mais energia. Atualmente diversos grupos de pesquisa estudam as combinações de reatores em série, principalmente com o objetivo de produção de hidrogênio e metano.

Na Tabela 2 estão descritos os estudos realizados por diversos pesquisadores, utilizando reatores anaeróbios para o tratamento da vinhaça na faixa de temperatura mesofílica e termofílica com diferentes COV. Observa-se que os valores de remoção de DQO_{total} variam e dependem do tipo de reator utilizado, COV aplicadas e faixa de temperatura utilizada.

TABELA 2. Dados experimentais em reatores anaeróbios no tratamento da vinhaça.

Reator	Faixa de temperatura	COV g DQO (L d⁻¹)	Eficiência de Remoção DQO (%)	Referência
RALF	Mesofílica	1 – 10	50 – 90	Fernández et al. (2001)
ASBBR	Mesofílica	2,85 – 36	75 – 85	Ribas (2006)
RALF	Mesofílica	2 – 20	65 – 90	Fernández et al. (2007)
RALF	Mesofílica	2 – 30,4	61 – 85	Robles-González et al (2012)
UASB	Mesofílica	0,2 – 11,5	60 - 82	Barros (2013)
UASB	Termofílica	2,5 - 30	62 -72	Souza et al. (1992)
UASB	Termofílica	0,3 – 6,5	54 – 83	Viana (2006)
UASB	Termofílica	2,4	36 - 67	Harada et al. (1996)

3.4 Melaço de cana-de-açúcar

O melaço é o principal subproduto da indústria do açúcar, é um líquido de cor escura e viscosa, contém alta quantidade de açúcares que não podem ser cristalizados por métodos convencionais é um dos mais importantes substratos utilizados na produção comercial do etanol, devido ao seu baixo custo e disponibilidade (OLIVEIRA, 2005).

Os principais componentes do melaço são: água, compostos orgânicos, carboidratos, ácidos carboxílicos, vitaminas, proteínas e outros (Tabela 3).

TABELA 3. Composição do melaço de cana de açúcar.

Composição do melaço de cana de açúcar	
Componentes	Teor
Concentração de sólidos - Brix (°B)	79,5
Sólidos totais (%)	75,0
Extrato livre de nitrogênio (%)	63,0
Açúcares totais (%)	46,0
Cinzas (%)	8,1
Proteínas (%)	3,0
Lipídios totais (%)	0,0
Fibras totais (%)	0,0
Minerais	
Potássio (%)	2,4
Cloro (%)	1,4
Cálcio (%)	0,8
Enxofre (%)	0,5
Sódio (%)	0,2
Fósforo (%)	0,08
Minerais traço	
Ferro (mg/kg)	249,0
Cobre (mg/kg)	36,0
Manganês (mg/kg)	35,0
Zinco (mg/kg)	13,0
Vitaminas	
Colina (mg/kg)	745,0
Ácido pantotênico (mg/kg)	21,0
Riboflavina (mg/kg)	1,80
Tiamina (mg/kg)	0,90
Biotina (mg/kg)	0,36

FONTE: adaptado de Oliveira (2005).

Para o desenvolvimento de qualquer tipo de microrganismo é preciso que o substrato preencha as necessidades nutricionais e que seja economicamente viável. Em virtude da sua composição (Tabela 3), o melaço é utilizado fundamentalmente como fonte de carbono e energia, sendo necessário suplementá-lo com nitrogênio e alguns minerais, especialmente fósforo e magnésio (FELTRIN et al., 2000).

O melaço de cana-de-açúcar também é usualmente é citado como fonte de carbono para a produção biológica de hidrogênio, em virtude das altas concentrações de glicose, sacarose e frutose, nutrientes minerais e o baixo custo (REN et al., 2006; LI et al., 2007; PARK et al., 2010; KONGJAN et al., 2013; WANG et al., 2013) e também na co-digestão, misturado com águas residuárias de suínos e de bovino leiteiro para aumentar o potencial de produção de hidrogênio e de biogás (WU et al., 2013; FANG et al., 2011).

Ren et al., (2006) utilizou reator anaeróbio de fluxo contínuo (HBR), com volume útil de 1,48 m³ para avaliar a produção de hidrogênio utilizando melaço resultante da produção de açúcar (não há informações sobre a matéria-prima utilizada para a produção do açúcar). O HBR foi operado por 200 dias, mantido a 35 °C e com a aplicação de COV crescentes de 3,1 a 85,6 g DQOtotal (L d)⁻¹. O afluente foi melaço diluído para a obtenção de 3000 mg L⁻¹ de DQOtotal e suplementado nitrogênio e fósforo para se obter a relação 200 a 330:5:1 de DQO:N:P. Os autores observaram o aumento na produção de hidrogênio, com o aumento da COV de 6,32 a 68,21 g DQOtotal (L d)⁻¹, com o máximo de rendimento de 8,25 m³ d⁻¹ de H₂. A máxima produção volumétrica de hidrogênio foi de 26,13 mol H₂ (kg DQOremovida) para a COV de 27,98 g DQOtotal (L d)⁻¹. Para as COV de 85,6 g DQOtotal (L d)⁻¹ foi observado o decréscimo na produção de hidrogênio para valores próximos a 7,38 m³ d⁻¹ de H₂, em virtude do acúmulo de ácidos graxos voláteis.

Dois reatores anaeróbios, com volume total de 2,5 L, preenchidos com cubos de espuma de poliuretano, na temperatura de 35 °C, para a produção de hidrogênio (R1) e metano (R2) a partir do melaço de cana-de-açúcar, foram avaliados por Park et al., (2010). O melaço de cana –de –açúcar foi diluído quarenta vezes em água destilada para a obtenção do afluente do R1 com uma

DQO média de 28 g L^{-1} , 900 mg L^{-1} de nitrogênio total e 15 mg L^{-1} de fosfatos. Os tempos de detenção hidráulico (TDH) aplicado no R1 foram de 24, 12, 8, 6 e 5 horas. Para a operação do R2 foi utilizado o efluente do R1 e os TDH aplicados foram de 15, 8, 7, 6, 5 e 4 dias. O pH do afluente do primeiro e segundo reator foi mantido a 5,5 e 7,0, respectivamente. No R1 foram observadas produções máximas de $2,8 \text{ L H}_2 (\text{L d})^{-1}$ para o TDH de 6 h. No R2, utilizando o efluente do R1, foi observada a produção máxima de metano de $1,48 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ para o TDH de 6 dias, com eficiência de remoção máxima para o R1+R2 de 79,8%. Os autores concluíram que a partir dos dados experimentais obtidos que é possível obter mais energia, utilizando o melaço de cana-de-açúcar, para a produção de metano e hidrogênio, de aproximadamente $13,2 \text{ MJ/ L}$ do que a utilização do melaço para a produção de etanol, onde obtêm-se 9 MJ/L .

Li et al., (2007) operaram um reator de chicanas (ABR), com três câmaras, com volume útil de $27,48 \text{ L}$, inoculados com lodo aeróbio, com o objetivo de avaliar a produção de hidrogênio a partir do melaço de refino de açúcar de beterraba diluído. O reator ABR foi mantido a 35°C . O afluente possuía uma $\text{DQO}_{\text{total}}$ de 5000 mg L^{-1} e a relação DQO:N:P foi mantida na proporção de 300 a 500:5:1 utilizando fertilizantes sintéticos. O pH e a alcalinidade do afluente foram mantidos a 6,6 e $270 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, respectivamente, utilizando o NaHCO_3 . O reator ABR foi operado com TDH e COV de 13,5 h e $8,89 \text{ g DQO } (\text{L d})^{-1}$, respectivamente. Os autores obtiveram rendimento de $32,5 \text{ L d}^{-1}$ de H_2 e remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ de 8,5% para o ABR e uma conversão de $0,13 \text{ L H}_2 (\text{g DQO})^{-1}$.

Dois reatores UASB em série foram avaliados por Kongjan et al., (2013), para a produção de hidrogênio e metano, utilizando melaço residual da produção de açúcar de beterraba. O volume dos reatores UASB (R1 e R2) foram de 220 mL cada e foram mantidos na temperatura de 55°C . O TDH e a COV aplicada no R1 foram 24, 24 e 16 h e de 8,5; 6,4 e $42,4 \text{ g SV } (\text{L d})^{-1}$, respectivamente. No R1 foram observadas remoções de 12,1% de SV e produção de $132 \text{ mL H}_2 (\text{g SV})^{-1}$ durante a estabilidade, aproximadamente 35 dias, para a COV de 42,4 de $\text{g SV } (\text{L d})^{-1}$. O efluente do R1, durante a aplicação de COV de 42,4 de $\text{g SV } (\text{L d})^{-1}$, foi armazenado e utilizado como afluente do R2. No R2 as COV aplicadas foram crescentes de 3,7 a $10 \text{ g SV } (\text{L d})^{-1}$ e o TDH variou de 2,5 a 4,0 dias. Os autores

observaram aumentos crescentes da produção de metano de 379 a 407 ml CH₄ (g SV)⁻¹, com o aumento da COV de 3,7 para 8,3 g SV (L d)⁻¹. Com o aumento da COV para 9,0 g SV (L d)⁻¹, mesmo com a manutenção do pH de 8 a 9, houve um decréscimo abrupto da produção de metano, e o aumento significativo de ácidos graxos voláteis, especialmente o ácido acético e butírico, para valores próximos a 3000 e 1600 mg L⁻¹, respectivamente, indicando falência do processo.

Foi avaliada a conversão anaeróbia da vinhaça e melaço em metano, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), em dois reatores UASB (R1 e R2) com volumes de 40,5 e 21,5 L, na faixa de temperatura mesofílica, por Barros (2013). Os reatores UASB foram operados durante 350 dias, dos quais de 01 a 230 dias utilizou-se a vinhaça como afluente, de 231 a 308 dias o melaço de cana-de-açúcar diluído e de 309 a 350 dias a vinhaça. Os reatores foram operados com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2,8 e 1,8 d e COV de 0,2 a 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e R2, respectivamente. Durante os primeiros 230 dias de operação, com vinhaça da safra de 2012, a produção volumétrica de metano foi crescente com o aumento da COV, atingindo valores de até 0,8 L CH₄ (L d)⁻¹ no R1 e de 1,3 L CH₄ (L d)⁻¹ no R2. Após 140 dias de operação com a correção de pH do afluente com solução de NaOH, a produção específica de metano foi crescente no R1 de 0,133 a 0,181 L CH₄ (g DQO_{total} removida)⁻¹, e no R2, de 0,145 a 0,185 L CH₄ (g DQO_{total} removida)⁻¹. Os valores médios das eficiências de remoção de DQO_{total} variaram de 49 a 82%. As porcentagens da DQO removida convertida em metano foram de 48 a 58% no R1 e de 39 a 65 % no R2. A recirculação do efluente foi utilizada para a COV acima de 6 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e de 8 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R2 e permitiu a manutenção do pH do afluente do R1 e do R2 na faixa de 6,5 a 6,8, mas provocou a diminuição das conversões de DQO em metano no R2, de 53% para 42%, em virtude do aumento da fração de DQO de difícil degradação no afluente. Após 230 dias de operação, com o tratamento do melaço no período de entressafra, a produção volumétrica de metano nos reatores R1 e R2 diminuiu para 0,294 e 0,163 L CH₄ (L d)⁻¹, respectivamente.

Para a utilização do melaço de cana-de-açúcar existe a necessidade de diluição em água, em virtude dos elevados valores de demanda química de

oxigênio e a adequação das cargas orgânicas volumétricas. De acordo com Onodera et al., (2013) a diluição do melão em água doce reduz as concentrações de cátions que podem ser inibidores do processo anaeróbio, mas os custos com a água torna essa prática proibitiva em algumas regiões. A recirculação do efluente para a diluição do melão, não reduz as concentrações de cátions do sistema anaeróbio. No intuito de verificar as concentrações de inibitórias dos íons de potássio e de sódio, ONODERA et al., (2013) avaliou um reator UASB modificado (13,4 L), que utilizava melão de cana-de-açúcar pré acidificado em um tanque de mistura completa (23,6 L), na temperatura de 35 °C. Após o UASB modificado o sistema ainda possuía um reator UASB convencional (8,1 L) e um filtro aerado submerso (6,7 L). O reator UASB modificado operou com TDH de 1,76; 4,6; 13,1 e 18,2 d e COV de 42, 28, 15 e 11 g DQO_{total} (L d)⁻¹, e foram observadas eficiências de remoção de DQO_{total} de 86, 84, 83 e 74% e 0,27; 0,29; 0,25 e 0,23 L CH₄ (g DQO removida), nas fases 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Observa-se um decréscimo na eficiência de remoção, com o aumento na DQO_{total}, que pode ter ocorrido em virtude do aumento do Na e K presente no afluente, de 1,6 e 2,0 g L⁻¹ na fase 1 para 6,6 e 6,0 g L⁻¹, na fase 4.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local

A pesquisa foi desenvolvida nas instalações experimentais e laboratório da área de Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Rural, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Campus de Jaboticabal.

4.2 Unidade experimental mesofílico

O reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) foi construído com tubo de PVC, com 0,15 m diâmetro e 6 m de altura e volume de 105 L. O separador de fases não convencional, na forma de Y, com ângulo de 45° em relação à vertical, foi construído conforme proposto por Van Haandel et al. (1999). O reator UASB possuía oito pontos de coleta de lodo distribuídos na forma de espiral, ao longo da altura do reator, com distâncias de 50 cm entre cada ponto. Para a coleta de biogás foram instalados, nas extremidades superiores do reator conexões conectadas a gasômetros (Figuras 3 e 4).

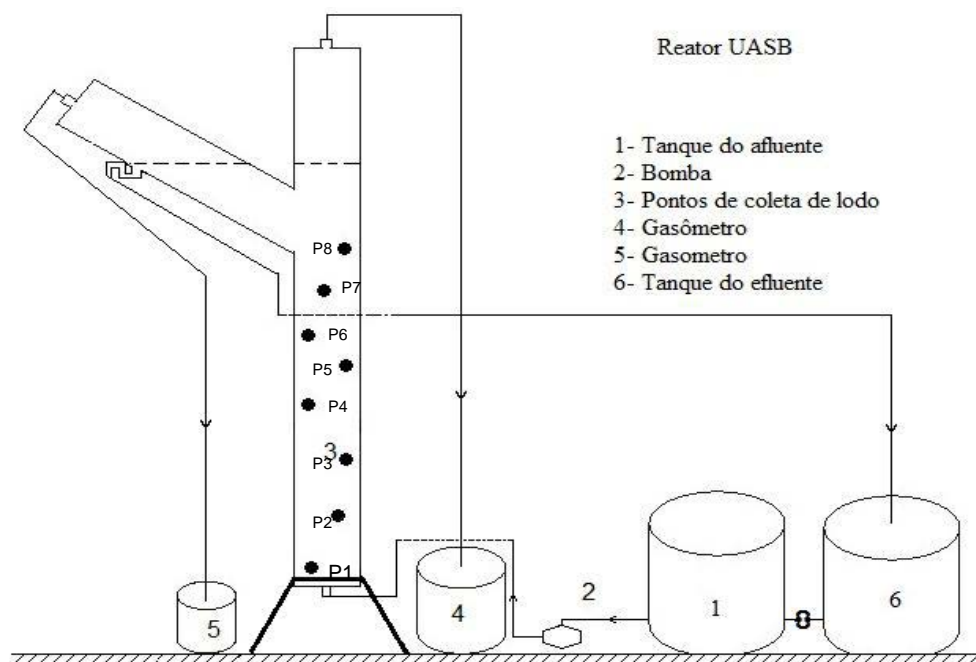


FIGURA 3. Representação esquemática do reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).

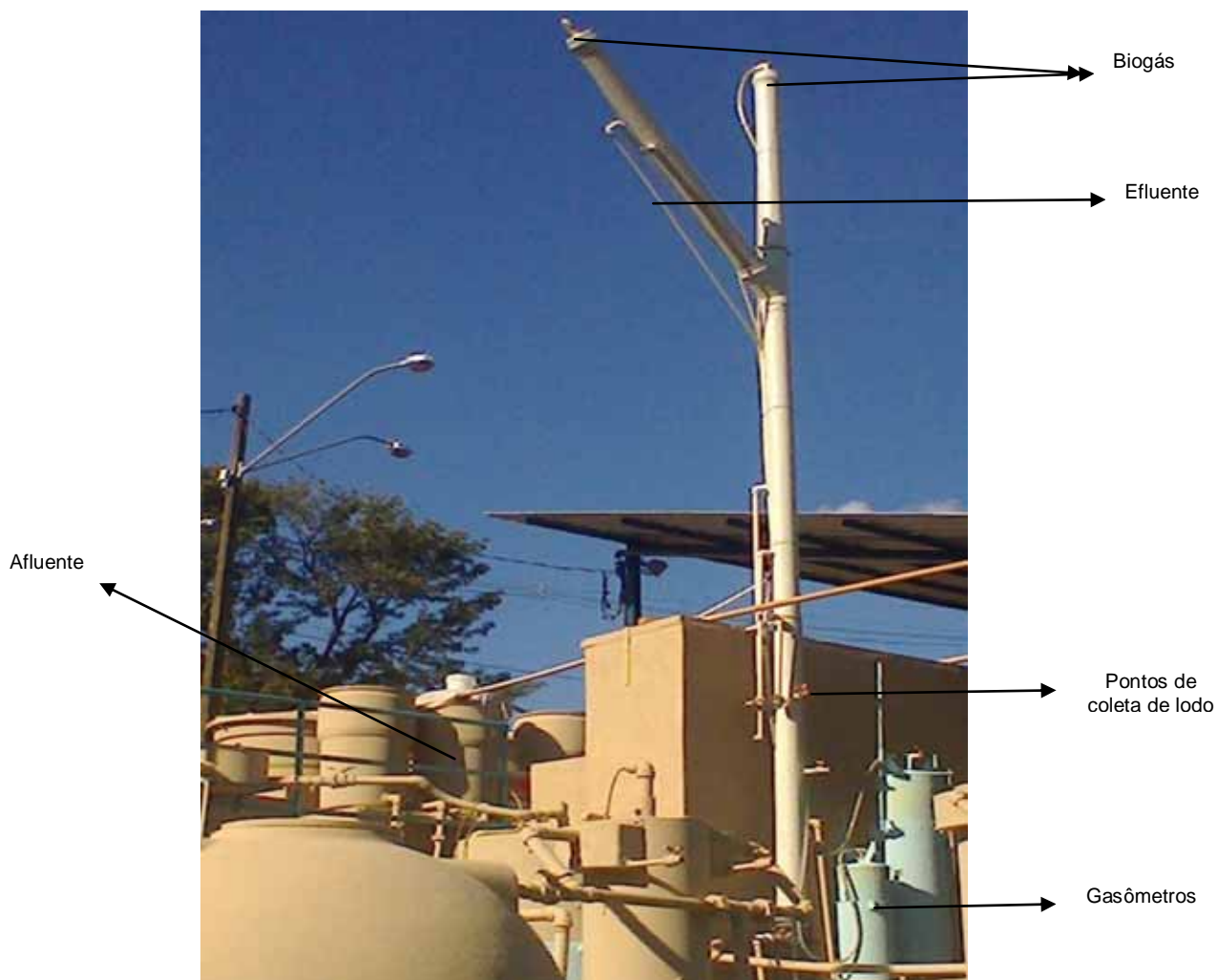


FIGURA 4. Foto do reator anaeróbio (R1) de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).

4.3 Partida e operação do reator mesofílico UASB utilizando melaço de cana-de-açúcar.

O melaço utilizado como substrato do reator UASB foi coletado quinzenalmente numa Usina Sucroenergética da região de Ribeirão Preto-SP, no período de dezembro de 2012 a dezembro de 2013, com média de 84,7 °BRIX e 57,5% de pureza.

O reator UASB foi operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 h e o experimento foi dividido em fases I (dez/12 -> mar/13), II (abr/13 -> jun/13), III (jul/13 -> out/13) e IV (nov/13 -> jan/14). Para a partida do reator UASB, nas Fases I e II, foi utilizado como inoculo o lodo termofílico granulado (55 °C), proveniente de um reator UASB, em escala real, que tratava vinhaça na região de

Ribeirão Preto e o reator UASB foi preenchido em 30% do seu volume.

A carga orgânica volumétrica (COV) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica (Kg DQO) que é alimentada por unidade de volume do reator (L) por unidade de tempo (dia). A COV inicial tendo como base a DQO do melaço adicionado foi de $5 \text{ gDQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$.

$$COV = \frac{DQO}{TDH}$$

O afluente inicial do reator UASB foi o efluente de reator anaeróbio horizontal tratando águas residuárias de suinocultura misturado com 200 mL de melaço de cana-de-açúcar. No segundo dia de operação e nos subsequentes utilizou-se o efluente do reator UASB para diluir o melaço, ou seja, todo o efluente do reator UASB recirculava diariamente. A DQO_{total} média do melaço de cana-de-açúcar era de $1090.000 \text{ mg L}^{-1}$. Em virtude das características do melaço houve a necessidade de fazer a suplementação fósforo e nitrogênio. Portanto, foi adicionado, após 55 dias de operação, o diHidrogenofosfato de Potássio Monobásico (KH_2PO_4) e o bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3), na proporção de $0,34 \text{ g L}^{-1}$ de HCO_3^- e $0,15 \text{ g L}^{-1}$, de NH_4^+ no afluente do reator UASB.

Na fase II a partida do reator UASB foi idêntica a da fase I e teve a duração de 78 dias. Em virtude dos valores elevados de ácidos voláteis totais (AVT) no 78^o dia de operação foi descartado todo o efluente que recirculava. Após o descarte utilizou-se novamente o efluente do reator anaeróbio horizontal tratando águas residuárias de suinocultura para diluir o melaço, iniciando-se a fase III. Nos dias subsequentes foi realizada a recirculação do efluente no reator UASB. Foi utilizado o diHidrogenofosfato de Potássio Monobásico (KH_2PO_4) e o bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3), na proporção de $0,34 \text{ g L}^{-1}$ de HCO_3^- e $0,15 \text{ g L}^{-1}$, de NH_4^+ no afluente do reator UASB. Aos 238 dias de operação do reator, houve descarte de parte do lodo, iniciando-se a Fase IV com duração de 50 dias.

4.4 Unidade experimental termofílico

Os reatores UASB, R1 e R2 foram instalados em série (Figura 5). O reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), R1, foi construído com tubo de PVC, com 0,10 m diâmetro e 1,5 m de altura e volume total de 12,1 L. O reator UASB possuía quatro pontos de coleta de lodo distribuídos na forma de espiral, ao longo da altura do reator, com distâncias de 25 cm entre cada ponto.



FIGURA 5. Foto dos reatores anaeróbios (sistema R1+ R2) de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). (1) – Bomba diafragma; (2) - Tanque de armazenamento do afluente; (3) – Reator UASB (R1); (4) - Reator UASB (R2); (5) – Tanque de armazenamento do efluente; (6) Gasômetros; (7) – Sistema de aquecimento; (8) – Isolamento térmico.

O reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), R2, foi construído com tubo de PVC, com 0,075 m diâmetro e 1,2 m de altura e volume

total de 5,6 L. O reator UASB possuía quatro pontos de coleta de lodo distribuídos na forma de espiral, ao longo da altura do reator, com distâncias de 19,5 cm entre cada ponto.

Nos reatores UASB, R1 e R2, o separador de fases não convencional, na forma de Y, com ângulo de 45° em relação à vertical, foram construídos conforme proposto por VAN HAANDEL et al. (1999). Para a coleta de biogás, no R1 e R2 foi instalado na extremidade superior uma conexão, que foi conectada a gasômetros (Figura 5). Os reatores UASB, R1 e R2, foram mantidos em cabine com sistema controlado de temperatura e mantidos a 55 °C.

4.5 Partida e operação dos reatores termofílicos UASB em dois estágios (R1+ R2) para o tratamento da vinhaça

Os reatores R1 e R2 foram operados por 171 dias, para o tratamento da vinhaça na faixa de temperatura termofílica, com tempo de detenção hidráulico de 16 e 7,5 h, respectivamente. Para a partida dos reatores UASB, R1 e R2, foi utilizado como inoculo, lodo mesofílico granulado, proveniente do reator UASB, R1, que utilizava melaço de cana-de-açúcar diluído como afluente. Os reatores UASB, R1 e R2, foram preenchidos em 30% do seu volume, com o inoculo.

A vinhaça utilizada como substrato dos reatores UASB, R1+ R2 foi coletado numa Usina Sucroenergética da região de Ribeirão Preto-SP. O afluente inicial do reator UASB, R1 foi o efluente do reator UASB mesofílico que utilizava melaço de cana-de-açúcar diluído como afluente, misturado com vinhaça, na proporção de 15 L de efluente para 3 L de vinhaça. No segundo dia de operação e nos subsequentes utilizou-se o efluente do reator UASB, R2 (15 L) para diluir a vinhaça (3 L), ou seja, 83% o efluente dos reatores UASB em série (R1 + R2) recirculava diariamente.

As demandas químicas de oxigênio total (DQO_{total}), nitrogênio Kjeldahl (NK) e fósforo total (P-total) encontradas na vinhaça in natura foram de 45000, 470 e 62 mg L⁻¹, respectivamente. Estes valores não atendem a quantidade mínima adequada de DQO : N : P = 350 : 5 : 1 para o adequado desenvolvimento microbiano, conforme recomendado por Souza et al. (1992 para o tratamento anaeróbio da vinhaça, portanto houve necessidade de fazer a suplementação de

fósforo e nitrogênio. Para a suplementação do fósforo e nitrogênio foi adicionado, o diHidrogenofosfato de Potássio Monobásico (KH_2PO_4) e o bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3). O bicarbonato de amônio também foi utilizado para a suplementação de alcalinidade.

Na Tabela 4 estão apresentados os exames e as determinações que foram efetuados nas amostras coletadas do afluente, e do efluente do reator UASB, R1 mesofílico e dos reatores em sistema (R1 e R2) termofílicos, a frequência de realização e as fontes das metodologias utilizadas.

TABELA 4. Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas na monitorização do reator UASB, R1, tratando melaço de cana-de-açúcar e dos reatores UASB, R1 e R2, tratando vinhaça de cana-de-açúcar.

EXAMES E DETERMINAÇÕES	FREQUÊNCIA	REFERÊNCIAS
Afluente e efluentes		
Temperatura	Diária	APHA, AWWA, WPCF (2005)
pH	Duas vezes \ semana	APHA, AWWA, WPCF (2005)
Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI).	Duas vezes \ semana	APHA, AWWA, WPCF (2005), JENKINS et al. (1983)
Ácidos voláteis totais	Duas vezes \ semana	DILALLO & ALBERTSON (1961)
Demanda química de oxigênio ($\text{DQO}_{\text{total}}$); DQO da fração dissolvida ($\text{DQO}_{\text{diss.}}$) e sólidos suspensos (DQO_{ss}).	Duas vezes \ semana	APHA, AWWA, WPCF (2005) (método colorimétrico e digestão com refluxo fechado) e OLIVEIRA (1997).
Sólidos suspensos totais (SST) voláteis (SSV) e fixos (SSF).	Duas vezes \ semana	APHA, AWWA, WPCF (2005), (Métodos: 2540 -C e 2540 - E).
Nitrogênio kjehldal (NK)	Uma vez \ semana	APHA, AWWA, WPCF (2005), (Método: 4500 -N-C).
Fósforo total	Uma vez \ semana	APHA, AWWA, WPCF (2005), (Método: 4500 -P-C).
Potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês, sódio e zinco.	Uma por semana	APHA, AWWA, WPCF (2005) (espectrofotômetro de absorção atômica).
Lodo		
Sólidos totais (ST) e voláteis (SV).	Quinzenal	APHA, AWWA, WPCF (2005), (Métodos: 2540 -C e 2540 - E).
Biogás		
Produção	Diária	(Método: Gasômetros) – OLIVEIRA (1997)
Composição	Semanal	APHA, AWWA, WPCF (2005), (Método: cromatografia gasosa)

4.5.1 Produção de biogás

O biogás produzido foi determinado diariamente, medindo-se a temperatura e o deslocamento vertical dos gasômetros e multiplicando-se o valor aferido pela área da seção transversal interna dos gasômetros. Após cada leitura os gasômetros foram zerados, descartando todo biogás armazenado.

A correção do volume de gás para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), de 1 atm e 0°C, foi efetuada por meio da expressão que resulta da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac onde:

V_0 = volume corrigido do biogás;

P_0 = pressão corrigida do biogás (1033,72 mm coluna de água);

T_0 = temperatura corrigida do biogás, em K;

V_1 = volume do biogás nas condições de leitura (conforme descrito anteriormente);

P_1 = pressão do biogás no gasômetro, em mm de coluna de água (pressão atmosférica do local + pressão interna do gasômetro);

T_1 = temperatura do biogás no instante de leitura, em K;

$$\frac{P_0 \times V_0}{T_0} = \frac{P_1 \times V_1}{T_1}$$

Como a pressão atmosférica de Jaboticabal é de 9632,43 mm coluna de água, a seguinte expressão foi usada para correção do volume de biogás para 0° e 1 atm.:

$$V_0 = \frac{V_1}{T_1} 257,51$$

4.5.2 Composição do biogás

As análises de composição do biogás foram realizadas semanalmente para determinação dos teores de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). As amostras foram coletadas e analisadas em cromatográfico de fase gasosa.

4.5.2.1 Equipamentos

Foi utilizado Cromatográfico FINIGAN GC – 9001 com Detector de condutividade térmica e Integrador e processador DATA JET SP 4600 com duas colunas: Coluna 1 – Peneneira molecular 13X, comprimento: 3,0 m e diâmetro interno: 1/8” e coluna 2 – Porapak Q, comprimento: 3,0 m e diâmetro interno: 1/8” O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio.

4.5.2.2 Condições de análise

A vazão do gás de arraste foi de 35 ml min^{-1} com temperatura de 100°C no detector, 60°C nas colunas e 60°C no injetor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reator mesofílico - UASB R1

Os valores de pH do afluente e do efluente foram decrescentes de 8,06 a 5,18 e de 7,3 a 5,85 respectivamente, na Fase I. Com a utilização do bicarbonato de amônio para a suplementação de alcalinidade, na última quinzena de operação, os valores de pH aumentaram novamente no afluente e efluente, atingindo valores de 6,04 e 6,18, respectivamente (Figura 6).

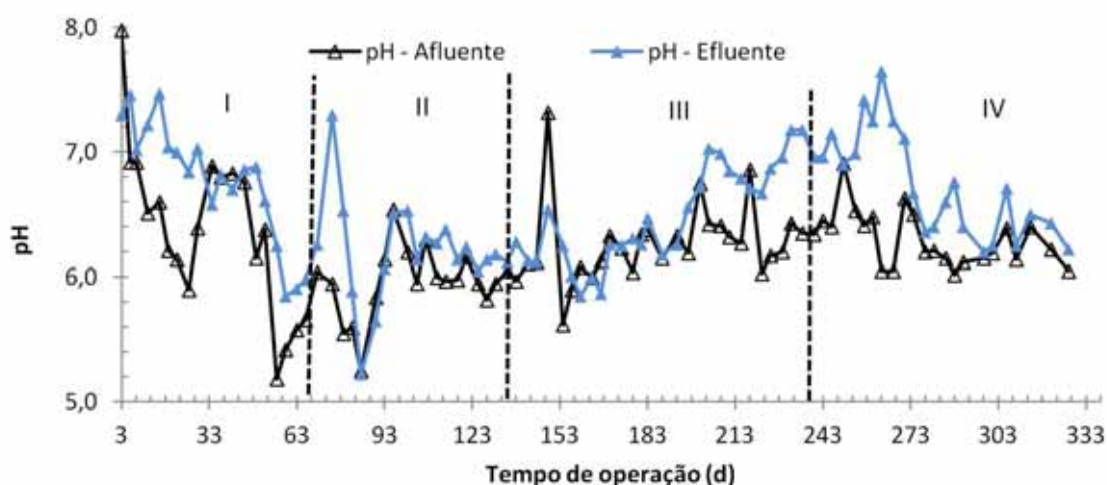


FIGURA 6. Valores de pH no afluente e efluente do reator UASB nas fases I a IV.

Na fase II, os valores médios de pH do afluente e efluente nos primeiros 77 dias de operação foram de 6,04 e 6,15, respectivamente, e após este período foram superiores de 6,30 e 6,64, nas Fases III e IV, respectivamente (Figura 7 e Tabela 4). Segundo Leitão et.al. (2006) o pH ideal está na faixa de 6,3 a 7,8 no efluente e mudanças drásticas de pH está relacionado à alcalinidade disponível no reator.

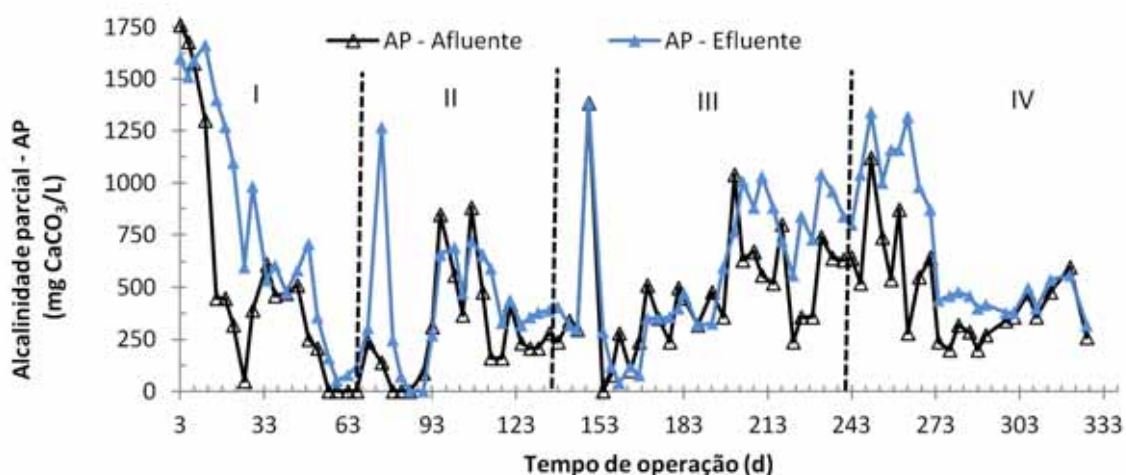


FIGURA 7. Valores de alcalinidade parcial (AP) no afluente e efluente do reator UASB nas fases I a IV.

A alcalinidade parcial (AP) do afluente e efluente foram decrescentes na Fase I, seguindo a tendência do pH, com valores de 1760 a 0 mg L⁻¹ CaCO₃ e de 1600 a 52 mg L⁻¹ CaCO₃, respectivamente (Figura 7). Na fase II III e IV, os valores médios de alcalinidade parcial (AP) do efluente foram de 424; 671 e 600 mg L⁻¹ de CaCO₃, respectivamente (Figura 7). Os valores médios de ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e efluente foram 1300 e de 1139 mg L⁻¹, respectivamente, na fase I (Figura 8).

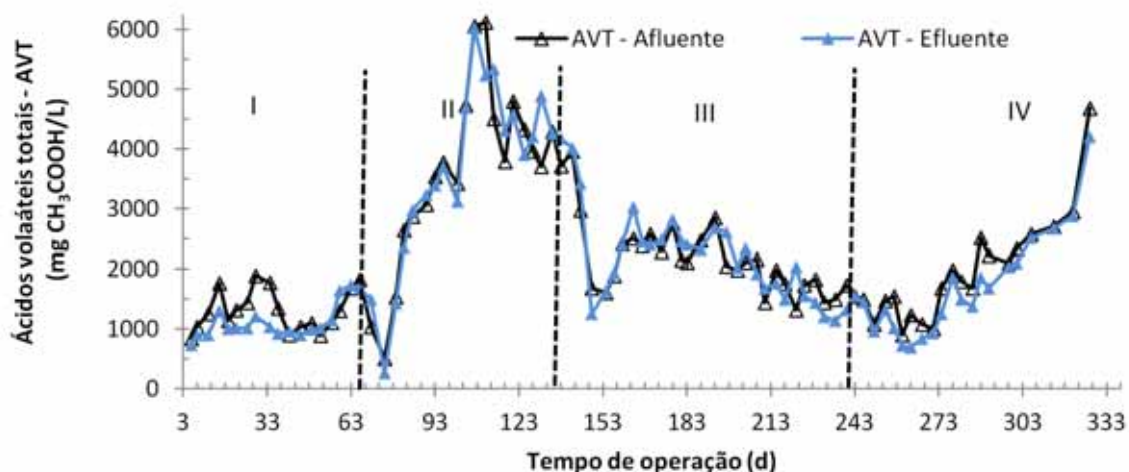


FIGURA 8. Valores de ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e efluentes do reator UASB nas fases I a IV.

Observando-se a Figura 8, verifica-se que os valores de AVT foram inferiores a 1740 mg L⁻¹, no afluente e efluente do reator UASB.

Os valores médios de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente e efluente, na Fase II, foram 3891 mg L^{-1} e de 3962 mg L^{-1} , respectivamente e neste período foram observados valores de até 6036 mg L^{-1} de ácidos voláteis (Figura 8). A partir do descarte do efluente e reinício com o efluente de reatores anaeróbios horizontais para diluir o melaço, na Fase III, foram observados valores médios de AVT de 1897 e 1908 mg L^{-1} , no afluente e efluente do reator UASB, respectivamente, e o valor máximo e mínimo observado no efluente de 3030 e 690 mg L^{-1} (Figura 8).

Onodera et al., (2011) utilizando águas residuárias provenientes de uma indústria de açúcar, em um reator UASB, verificou altas concentrações no efluente, principalmente dos ácidos acético, propionico e butírico, e que segundo os autores foram os responsáveis pelo desempenho instável do reator.

Kongjan et al., (2013), utilizando melaço residual da produção de açúcar de beterraba em um reator UASB observaram que o aumento da COV para $9,0 \text{ g SV (L d)}^{-1}$, mesmo com a manutenção do pH de 8 a 9, observaram um decréscimo abrupto da produção de metano, e o aumento significativo de ácidos graxos voláteis, especialmente o ácido acético e butírico, para valores próximos a 3000 e 1600 mg L^{-1} , respectivamente, indicando falência do processo.

O aumento das COV em um reator UASB utilizando açúcares com substrato deve ser realizado observando-se as concentrações de ácidos, para evitar a falência do processo e aumentos acentuadas de COV, para valores próximos a $10 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$ podem contribuir para o acúmulo de AVT promovendo a queda acentuada do pH.

Os valores médios de DQOtotal na Fase I, no afluente e efluente foram de 5906 e 4624 mg L^{-1} , respectivamente (Tabela 5). A carga orgânica volumétrica (COV) média aplicada no reator, na Fase I foi de $5,9 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$, com valores variando de $2,1$ a $9,61 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$.

As cargas orgânicas volumétricas médias aplicadas no reator UASB, nas Fases II, III e IV foram de $15,2$; $9,9$ e $9,4 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$, respectivamente (Tabela 5). Os valores médios de DQOtotal no afluente e efluente do reator UASB foram de 15215 e 13503 mg L^{-1} , de 9854 e 8342 mg L^{-1} e de 9449 e 8014 mg L^{-1} , nas Fases II, III e IV, respectivamente (Tabela 4). A relação média

DQOdiss/DQOtotal no efluente do reator UASB variou de 0,70 a 0,88, indicando como também observado na fase I, que a demanda química de oxigênio remanescente estava predominantemente na forma dissolvida.

TABELA 5. Valores médios da COV, DQOtotal, DQOdiss, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e nitrogênio amoniacal (N-am.) do afluente e efluente obtidos no reator UASB.

Fase		I	II	III	IV
COV (g DQO total (L d) ⁻¹)	Afluente	5,9	15,2	9,9	9,4
	c.v. (%)	30	28	19	33
DQOtotal (mg L ⁻¹)	Afluente	5906	15215	9854	9449
	c.v. (%)	30	28	19	33
	Efluente	4624	13503	8342	8014
	c.v. (%)	36	29	22	42
DQOdiss. (mg L ⁻¹)	Afluente	4704	13371	8319	6530
	c.v. (%)	40	33	24	36
	Efluente	3621	11903	7267	5621
	c.v. (%)	55	35	25	43
SST (mg L ⁻¹)	Afluente	2032	3838	2385	3405
	c.v. (%)	36	39	54	50
	Efluente	1553	2345	1413	2390
	c.v. (%)	53	63	42	56
SSV (mg L ⁻¹)	Afluente	1414	3051	2049	3173
	c.v. (%)	30	41	54	59
	Efluente	1029	1987	1258	2220
	c.v. (%)	53	66	40	57
Produção específica de metano (N LCH ₄ /g DQOremovida)	-	0,183	0,061	0,194	0,178
	c.v. (%)	50	115	43	38

c.v. – coeficiente de variação (%)

A relação SSV/SST variou de 0,85 a 0,93 no efluente do reator UASB, indicando que os sólidos suspensos estavam predominantemente na forma de sólidos suspensos voláteis (Tabela 5).

As eficiências médias de remoção de DQOtotal foram de 21, 11, 15 e 15%, nas fases I, II, III e IV, respectivamente. Estas baixas eficiências na remoção de DQOtotal pode ter ocorrido em virtude do aumento de compostos de difícil degradação ocasionado pela recirculação do efluente.

Em algumas investigações a baixa eficiência de remoção de DQO pode ser consequência da origem do substrato fermentado (HARADA et al., 1996).

Portanto, considerando-se que a recirculação manteve a DQO_{total} somente de compostos recalcitrantes, calculou-se as eficiências médias de remoção com base somente na DQO_{total} do melaço adicionado, que foram de 64; 72; 67 e 69%, nas fases I, II, III e IV, respectivamente e na Figura 9, estão apresentados os valores obtidos durante a realização do experimento. Embora a recirculação possa ocasionar o acúmulo de compostos de difícil degradação, é alternativa para o aproveitamento da alcalinidade, dos nutrientes e da água e neste experimento proporcionaram remoção acima de 60%, de todo o melaço adicionado.

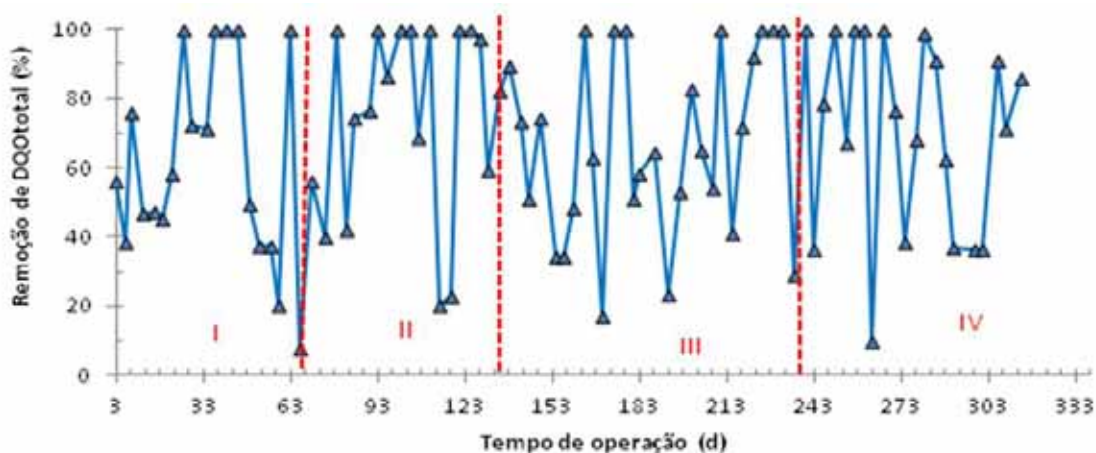


FIGURA 9. Valores de eficiências de remoção com base somente na DQO_{total} do melaço adicionado no reator UASB nas fases I a IV.

As produções volumétricas foram crescentes até o dia 51 de operação da Fase I, atingindo valores de até $0,40 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ e após este período houve um decréscimo (Figura 10), que pode ter ocorrido em virtude do decréscimo da alcalinidade e voltou a ser crescente após a suplementação de alcalinidade (Figura 7).

As produções volumétricas de metano a partir da Fase II foram crescentes até aos 263 dias de operação do reator UASB, atingindo valor máximo de $0,97 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ e nos dias subsequentes foi observado decréscimo da produção, provavelmente devido a arraste de lodo com o efluente (Figura 10). A produção específica de metano foi de 0,183; 0,061; 0,194 e $0,178 \text{ LCH}_4 / \text{g DQOremovida}$, com a aplicação das COV médias de 5,9; 15,2; 9,9 e $9,4 \text{ g DQOtotal } (\text{L d})^{-1}$, respectivamente, nas Fases I, II, III e IV, respectivamente (Tabela 4).

BARROS (2013) operou dois reatores UASB mesofílicos com melaço, no reator R1 com COV de 7,5 a 5,0 DQO_{total} (L d)⁻¹ e no R2 com COV de 11,5 a 5,0 DQO_{total} (L d)⁻¹ e obteve produção específica de metano similares as observadas neste trabalho, de 0,157 e 0,081 L CH₄ /g DQOremovida.

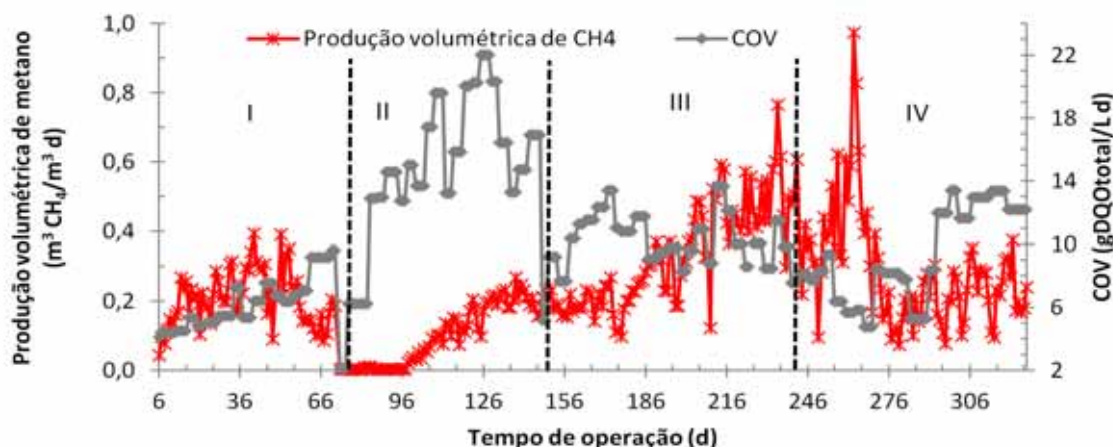


FIGURA 10. Produção volumétrica de CH₄ (L CH₄ (L d)⁻¹) em função da COV no reator UASB.

Os valores médios de nitrogênio Kjeldahl (NK) e P-total no afluente do reator UASB foram de 1211, 757 e 1071 mg L⁻¹ e de 164, 120 e 99 mg L⁻¹, nas Fases II, III e IV, respectivamente (Tabela 6). Os valores de N-am. no efluente do reator UASB foram de 102; 487; 483 e 379 mg L⁻¹, respectivamente, e foram superiores aos observados no afluente, exceto na fase IV.

TABELA 6. Valores médios e coeficiente de variação e concentrações de nitrogênio total (NK) e fósforo total (P-total) obtidos no afluente e efluente do reator UASB.

Dia de operação		Fase 2	Fase 3	Fase 4
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)	Afluente	15,2	9,9	9,4
	c.v. (%)	28	19	33
NK (mg L ⁻¹)	Afluente	1211	757	1071
	c.v. (%)	23,4	20,2	51,1
	Efluente	1204	716	1100
	c.v. (%)	15,6	32,1	45,4
N-am.	Afluente	467	474	393
	c.v. (%)	50	29	48
	Efluente	487	483	379
	c.v. (%)	49	29	45
P-total (mg L ⁻¹)	Afluente	164	120	99
	c.v. (%)	19,9	40,9	15,0
	Efluente	168	115	92
	c.v. (%)	16,4	33,5	8,0

Considerando-se a DQO_{total} do melaço adicionado diariamente no reator, observa-se que a relação DQO:N:P do afluente do reator UASB foi de 350:28: 5,7, indicando que o nitrogênio e o fósforo estavam em excesso e não foram limitantes para o desenvolvimento da microbiota, pois o recomendado por Chernicharro (2007) é de 350:5:1.

Foram observados valores similares de Ca, Mg, K, Na (Figura 11) e de Fe, Mn, Cu e Zn (Figura 12) no afluente e efluente do reator UASB, ou seja, em virtude da recirculação do efluente a remoção destes elementos foram baixas. As concentrações de Cu e Zn no efluente do reator UASB foram de 0,18; 0,09 e 028 mg L⁻¹ e de 0,50; 0,65 e 0,72 mg L⁻¹, respectivamente.

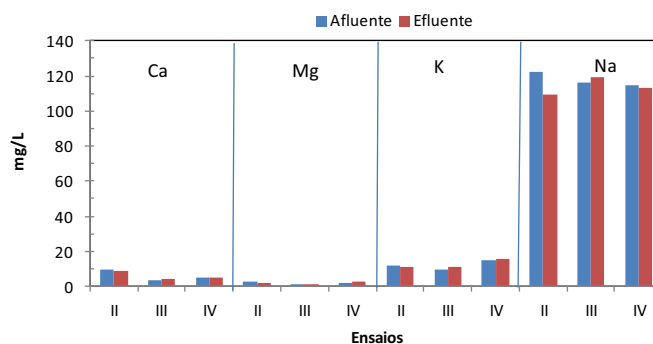


FIGURA 11. Valores médios do Ca, Mg, K e Na no afluente e efluente do reator UASB utilizando melaço nas fases II a IV.

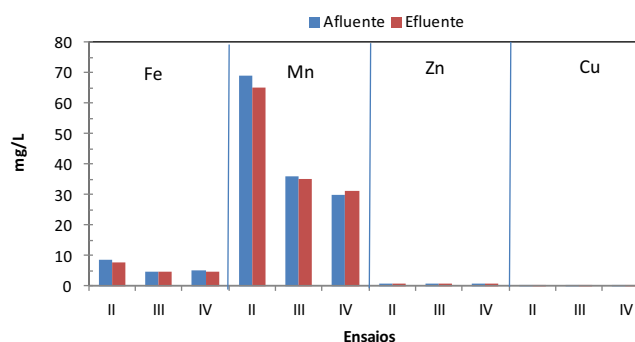


FIGURA 12. Valores médios do Fe, Mn, Zn e Cu no afluente e efluente do reator UASB utilizando melaço nas fases II a IV.

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do meio Ambiente (CONAMA) nº 375, de 2006, para fins de utilização agrícola de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for

inferior a 0,7. Assim, verificou-se que o lodo estava estabilizado, principalmente nos pontos de coleta superiores, P4; P5, P6, P7 e P8. Portanto, o descarte de lodo, quando houver necessidade, deveria ser realizado a partir do P4 que possuía a relação SV/ST inferior a 0,7 (Figura 13) e estaria estável para disposição final.

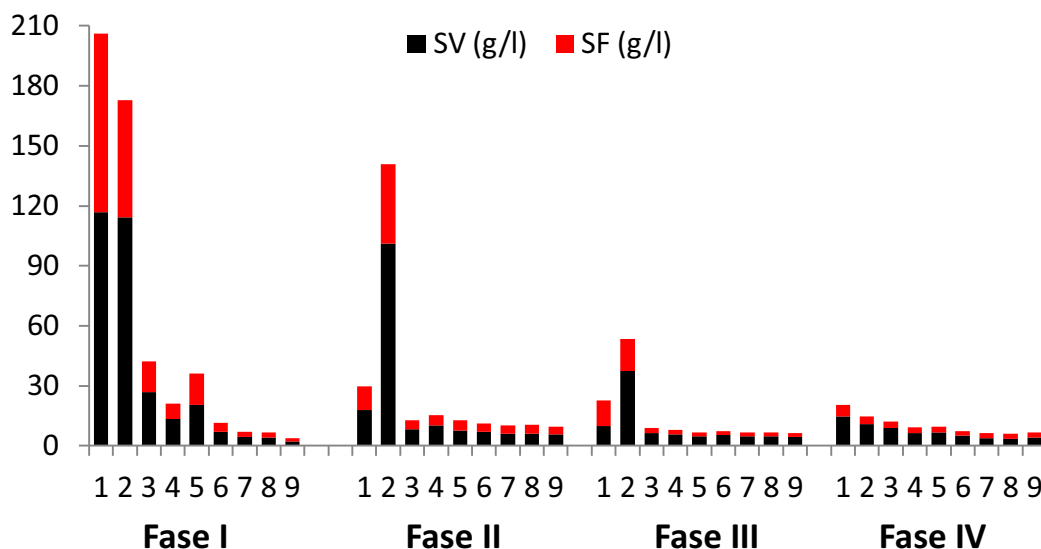


FIGURA 13. Valores médios de sólidos voláteis (SV) e fixos (SF) na manta de lodo do reator UASB utilizando melão nas fases I a IV. (Pontos de coleta de lodo inferior (1) e superior (9) do reator UASB)

Os valores médios da temperatura diária máxima, média e mínima estão na Figura 14. Observa-se que o reator UASB foi operado predominantemente na faixa de temperatura mesofílica, com temperaturas médias acima de 20 °C, exceto na terceira fase, que foram observados alguns valores próximos a 10 °C.

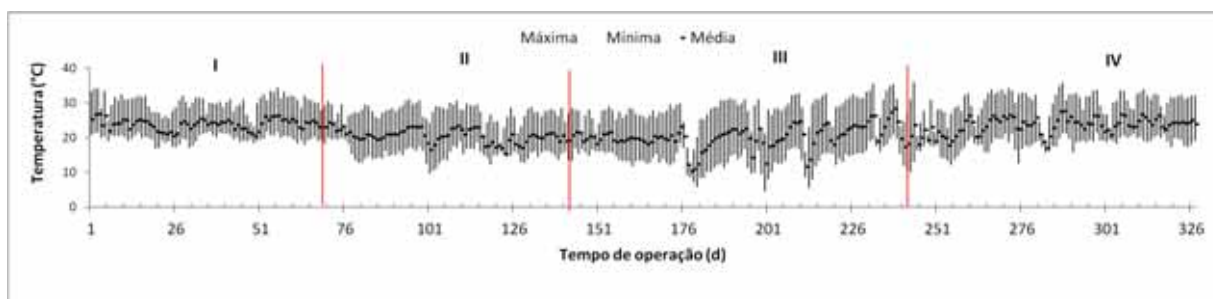


FIGURA 14. Valores da temperatura diária do ar máxima, média, e mínima durante a operação do reator UASB mesofílico observadas na Estação Agroclimatológica, durante a operação do reator UASB tratando melão.

5.2 Reatores termofílicos em série, UASB R1+ R2.

5.2.1 Alcalinidade, pH e ácidos voláteis

Os valores médios de pH do efluente R1 e R2 foram de 6,55 e 6,98, respectivamente (Figura 15 e Tabela 7). De acordo com SONG et al., (2004) a degradação de compostos orgânicos, liberação de ortofosfatos, redução de sulfato e alcalinidade da digestão anaeróbica termofílica influenciam o valor do pH. PAULO et al., (2003) relataram que a faixa ótima de pH para o crescimento de arqueias metanogênicas, está entre 6,5 e 8,0. Portanto os valores de pH estão dentro da faixa indicada pelos autores. Para o aproveitamento da alcalinidade do efluente Souza et al. (1992) tratando vinhaça em reatores UASB termofílico utilizaram a recirculação de aproximadamente 50% do efluente para manter o pH do afluente próximo a 7,0. Neste trabalho foi utilizado 83% de recirculação do efluente e utilizou-se o bicarbonato de amônio para a correção do pH do afluente.

Santana Junior (2013) tratando vinhaça em reatores UASB termofílico em dois estágios, manteve os valores de pH do afluente entre 6,8 e 7,1, nos primeiros 107 dias de operação, utilizando NaOH. Neste período os valores médios de pH foram de 7,5 e 8,0 nos efluentes do primeiro estagio e segundo estagio, respectivamente.

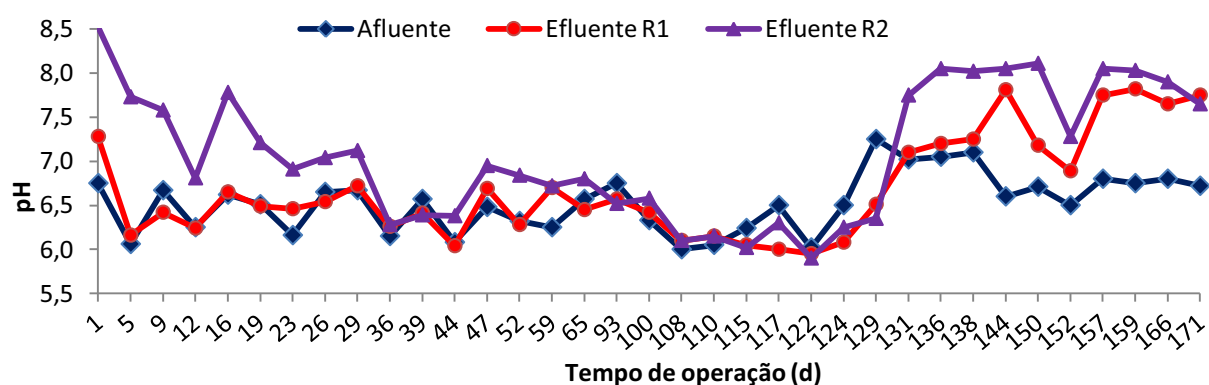


FIGURA 15. Valores de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2).

Os valores médios de alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade total (AT), nos efluentes do R1 e R2, foram 659 e 690 mg CaCO₃ L⁻¹, e de 3259 e 3122 mg CaCO₃ L⁻¹, respectivamente (Figuras 16 e 17; Tabela 7). Observa-se, entre os

dias 115 e 124, valores de AP, próximas a zero no efluente R1 e no efluente do R2 (Figura 16), e valores próximos a 500 mg CaCO₃ L⁻¹, no R2, indicando a importância do segundo estágio para a manutenção da estabilidade do sistema. A ausência de alcalinidade pode influenciar no desempenho total do reator anaeróbio. Paulo et al. (2003) avaliaram o efeito da alcalinidade e do pH em reator termofílico na conversão de metanol, e os autores observaram que a alcalinidade contribui diretamente para a conversão de 50% do metanol.

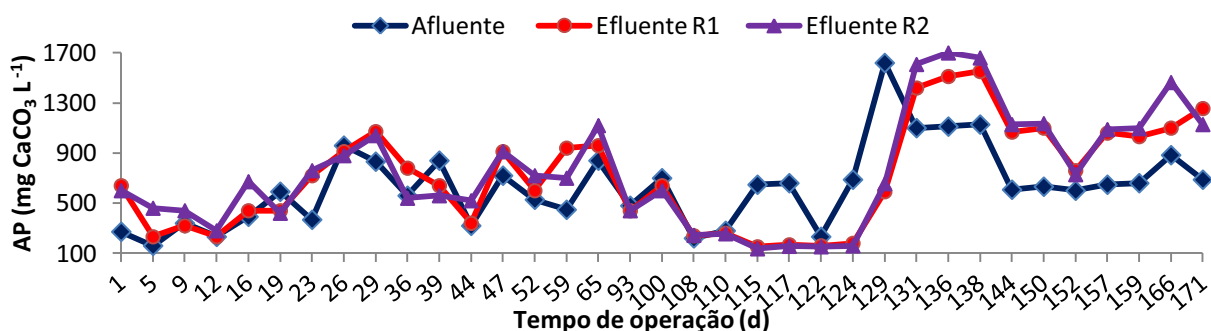


FIGURA 16. Valores de Alcalinidade parcial (AP) no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2).

A relação alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/AP) média (Tabela 7) foi superior a 0,3; indicado para que ocorra a estabilidade no reator anaeróbio, conforme descrito por RIPLEY et.al.(1986). O aumento da AP, a partir dos 129 dias de operação dos reatores, permitiram a obtenção de valores próximos a 0,60.

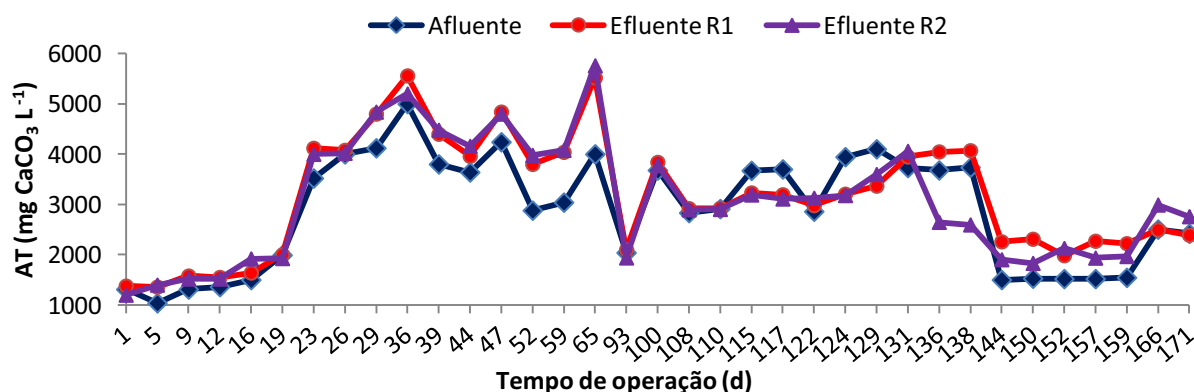


FIGURA 17. Valores de Alcalinidade total (AT) no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2).

Santana Jr. (2013) observou variações nos valores médios de Al/AP de 1,2 a 3,0; em reatores UASB termofílicos tratando vinhaça, com COV de 0,15 a 12,5 g DQOtotal (L d)⁻¹. Conforme descrito por Foresti (1994) é possível ocorrer estabilidade com valores superiores a 0,3 e é necessário estudo particular de cada reator e água residuária.

TABELA 7. Valores médios e coeficiente de variação (c.v. em %) das concentrações de pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), ácidos voláteis totais (AVT) e as relações Al/AP obtidos nos reatores UASB R1,R2.

		Médias
COV (g DQOtotal / L d)	R1	20
	c.v. (%)	27
	R2	35
	c.v. (%)	35
pH	Afluente	6,53
	c.v. (%)	5
	R1	6,69
	c.v. (%)	9
	R2	7,09
	c.v. (%)	11
AP (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	628
	c.v. (%)	50
	R1	711
	c.v. (%)	58
	R2	747
	c.v. (%)	59
AT (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	2862
	c.v. (%)	39
	R1	3155
	c.v. (%)	37
	R2	3068
	c.v. (%)	39
Al/AP	R1	5,57
	c.v. (%)	95
	R2	5,47
	c.v. (%)	108
AVT (mg L ⁻¹ de CH ₃ COOH)	Afluente	3384
	c.v. (%)	46
	R1	3634
	c.v. (%)	45
	R2	3729
	c.v. (%)	51

COV– carga orgânica volumétrica; Al- alcalinidade intermediária; AP- alcalinidade parcial.

Os valores de ácidos voláteis (AVT) nos efluentes foram crescentes até o 44^o dia de operação, com máximo de 6780 e 7140 mg L⁻¹ nos reatores R1 e R2

respectivamente, e posteriormente foi observado um pequeno decréscimo e os valores médios mantiveram-se de 4790 e 5197 mg L⁻¹ nos reatores R1 e R2 respectivamente e após 132^o dia de operação dos reatores foram observados valores decrescentes (Figura 18 e Tabela 7). O aumento na concentração de AVT próximo aos 44^o dias de operação pode ter ocorrido em virtude do aumento das COV para valores próximos a 28 e 70 g DQOtotal (L d)⁻¹, no R1 e R2, respectivamente (Figura 21).

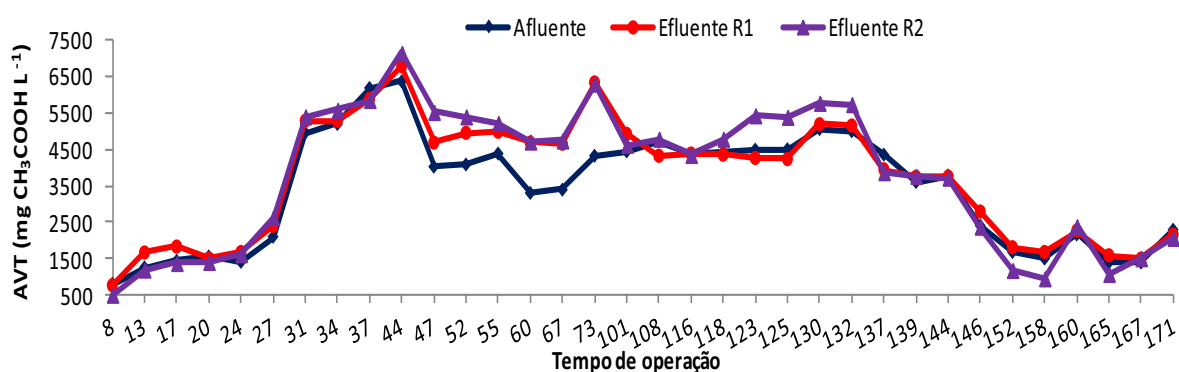


FIGURA 18. Valores de AVT no afluente e efluente dos reatores UASB (R1+R2).

Santana Jr. (2013) observou o aumento dos AVT de 2822 e 2941 mg L⁻¹ com o aumento da COV de 7,5 a 12,5 g DQOtotal (L d)⁻¹, nos reatores UASB em série, R1 e R2, respectivamente. Souza et al. (1992) e Espinosa et al. (1995) relataram o acúmulo de AVT em reatores tratando vinhaça e Leitão et al. (2006) informa que o acúmulo de AVT pode ser uma resposta do reator a mudanças bruscas de COV. De acordo com MOTA et al. (2013) o acúmulo de AVT pode ocorrer em virtude da população de *Archea* metanogênicas estarem aclimatizadas e enriquecidas o suficiente.

5.2.2 Demanda química de oxigênio e sólidos suspensos

O valor de DQOtotal no afluente foram crescentes nos primeiros 44 dias de operação, e obteve-se valores de 19.360 mg L⁻¹ (Figura 19) e após este pico mantiveram-se abaixo de 16000 mg L⁻¹, no afluente e nos efluentes R1 e R2.

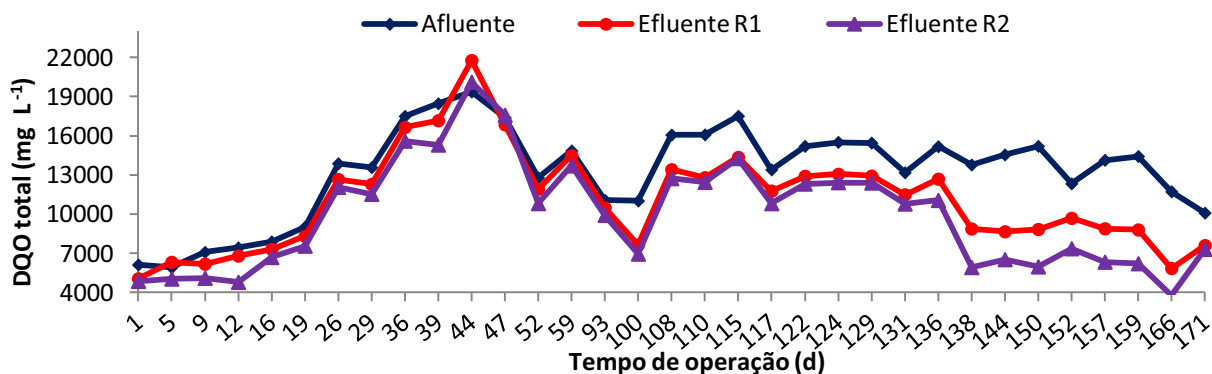


FIGURA 19. Valores de DQO_{total} nos reatores UASB (R1 + R2).

O valor de DQO_{diss} no afluente também foi crescente nos primeiros 44 dias de operação e foram obtidos valores de até 16.660 mg L⁻¹ (Figura 20). Após este período foram observados valores decrescentes para o afluente e efluentes do R1 e R2, respectivamente (Figura 20).

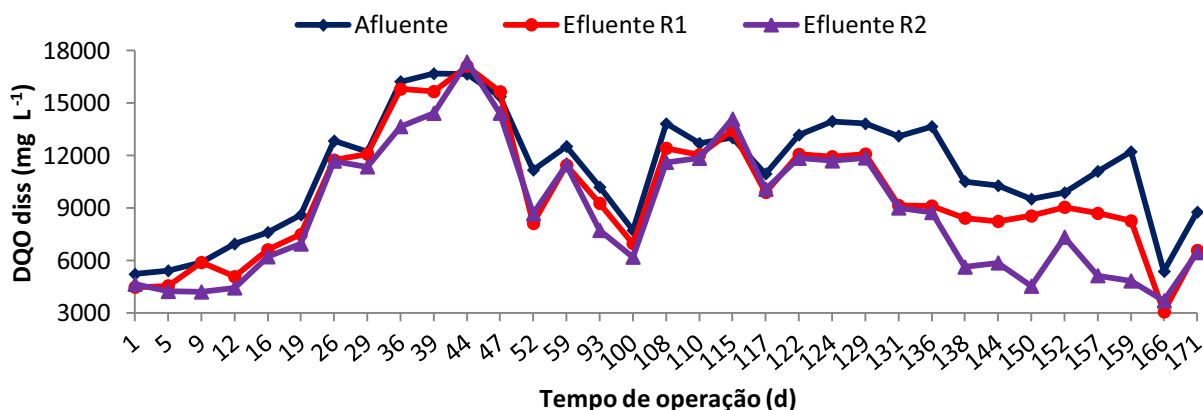


FIGURA 20. Valores de DQO_{diss} nos reatores UASB (R1 + R2).

Os valores médios de DQO_{total} e DQO_{diss} do afluente e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2 foram de 13245; 11045 e 9886 mg L⁻¹ e de 11128; 9729 e 8849 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 8). Os valores médios da relação DQO_{diss}/DQO_{total} foram 84, 88 e 89% no afluente, e efluentes do R1 e R2 respectivamente, indicando que a demanda química de oxigênio remanescente estava predominantemente na forma dissolvida (Tabela 8).

Os valores médios de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis do afluente e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2 foram de 1358; 1229 e 564 mg L⁻¹ e de 1019; 1016 e 444 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 8).

A relação SSV/SST média foi de 0,83 e 0,79 no efluente do R1 e R2 respectivamente, indicando que os sólidos suspensos estão predominantemente na forma de sólidos suspensos voláteis (Tabela 8).

A carga orgânica volumétrica média foi de 20 e 35 g DQOtotal (L d)⁻¹, no R1 e R2, respectivamente. No 44^o dia de operação dos reatores R1 e R2, foram observados valores de até 28 e 70 g DQOtotal (L d)⁻¹, no R1 e R2, respectivamente, o que pode ter contribuído para o acúmulo de ácidos voláteis (Figura 17).

TABELA 8. Valores médios COV, DQOtotal, DQOdiss, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) do afluente e obtidos nos reatores UASB R1 + R2.

		Médias
COV (g DQOtotal / L d)	R1	20
	c.v. (%)	27
	R2	35
	c.v. (%)	35
DQOtotal (mg L ⁻¹)	Afluente R1	13.245
	c.v. (%)	27
	Efluente R1	11.045
	c.v. (%)	35
	Efluente R2	9.886
	c.v. (%)	42
DQOdiss. (mg L ⁻¹)	Afluente R1	11.128
	c.v. (%)	29
	Efluente R1	9.729
	c.v. (%)	36
	Efluente R2	8.849
	c.v. (%)	42
SST (mg L ⁻¹)	Afluente R1	1358
	c.v. (%)	113
	Efluente R1	1229
	c.v. (%)	171
	Efluente R2	564
	c.v. (%)	47
SSV (mg L ⁻¹)	Afluente R1	1019
	c.v. (%)	99
	Efluente R1	1016
	c.v. (%)	207
	Efluente R2	444
	c.v. (%)	54

c.v. – coeficiente de variação (%)

Durante os primeiros 44 dias de operação as eficiências médias de remoção de DQOtotal foram 17, 12 e 26%, nos reatores UASB R1, R2, R1+R2

respectivamente (Figura 21). As maiores eficiências de remoção de DQOtotal foram observadas nos últimos 36 dias de operação com média de remoção de 36, 27, 53% no R1, R2, R1+R2 respectivamente (Figura 21).

Espinosa et al. (1995) tratando vinhaça em um reator UASB, aplicando COV de $17,4 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$ observou baixas remoções de DQOtotal e com uma suplementação de ferro (100 mg L^{-1}), níquel (15 mg L^{-1}), cobalto (10 mg L^{-1}) e molibdênio ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$), observou o aumento da remoção de DQOtotal para 58% e os autores atribuíram este aumento significativo a suplementação.

Santana Jr. (2013) tratando vinhaça em reator UASB termofílico em dois estágios para o tratamento da vinhaça, com COV de 0,15 a 3,5; 3,5 a 7,0 e 7,5 a $12,5 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$ no R1, obteve remoção de 55%, 49% e 48%, respectivamente.

Robles-Gonzalez et al. (2012) tratando vinhaça em reator mesofílico, observou queda na eficiência de remoção e produção de biogás e observaram que os microrganismos começaram a deteriorar-se com COV de $30,0 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$. No 44º dia de operação dos reatores UASB, R1 e R2, foram observados valores de até 28 e $70 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$, no R1 e R2, respectivamente e não foi observada remoções de DQOtotal.

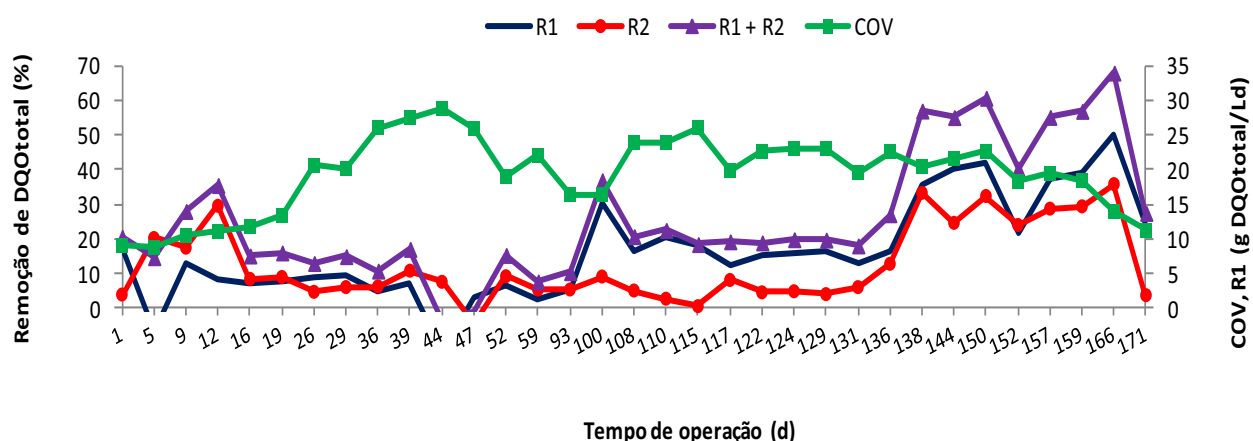


FIGURA 21. Valores de eficiência de remoção da DQOtotal em relação a COV no reator UASB - R1.

Em algumas investigações a baixa eficiência de remoção de DQO pode ser consequência da origem do substrato a ser fermentado, do processo de

destilação (HARADA et al., 1996). A presença de compostos fenólicos no meio foram relatados como recalcitrantes e tóxicos para sistemas metanogênicos (BORJA et al., 1993; BENITEZ et al., 2003).

5.2.3 Produção e composição do biogás

As produções volumétricas de metano foram crescentes no sistema composto pelo reatores UASB, R1+R2, com média de $0,24 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ e coeficiente de variação de 97%. Foram observados valores de até $1,08 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ para a produção volumétrica de metano nos últimos 30 dias de operação dos reatores UASB, R1 e R2 (Figura 22). A partir dos 130 dias de operação dos reatores foram observados valores médios de produção volumétrica de metano de $0,196$; $0,318$ e $0,267 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$, para o R1, R2 e R1+R2, respectivamente.

Santana Jr (2013) aplicando COV de 3,5 a 7,0 g DQO (L d^{-1}) e de 7,5 a 12,5 g DQO (L d^{-1}) obteve média de $0,058 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ e $0,275 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ no sistema R1+R2, respectivamente. Neste estudo, com aplicação de COV média de 19 g DQO (L d^{-1}) as produções volumétricas de metano foram similares as observadas por Santana Jr (2013).

A percentagem de metano no biogás no R1 variou de 12 a 46% com valores médios de 26% e coeficiente de variação de 42 %. No R2 a percentagem de metano no biogás variou de 53 a 82% com valores médios de 64% e coeficiente de variação de 15 % (Figura 23). Santana JR (2013) em condições similares obteve média de metano no biogás variando de 22 a 32% no R1 e de 39 a 70% no R2.

Após 130^o dias de operação do reatores UASB forma observadas produções de 0,034, 0,063 e 0,038 g $\text{CH}_4/\text{gDQO}_{\text{total}}$ removida, para o R1, R2 e R1+R2, respectivamente.

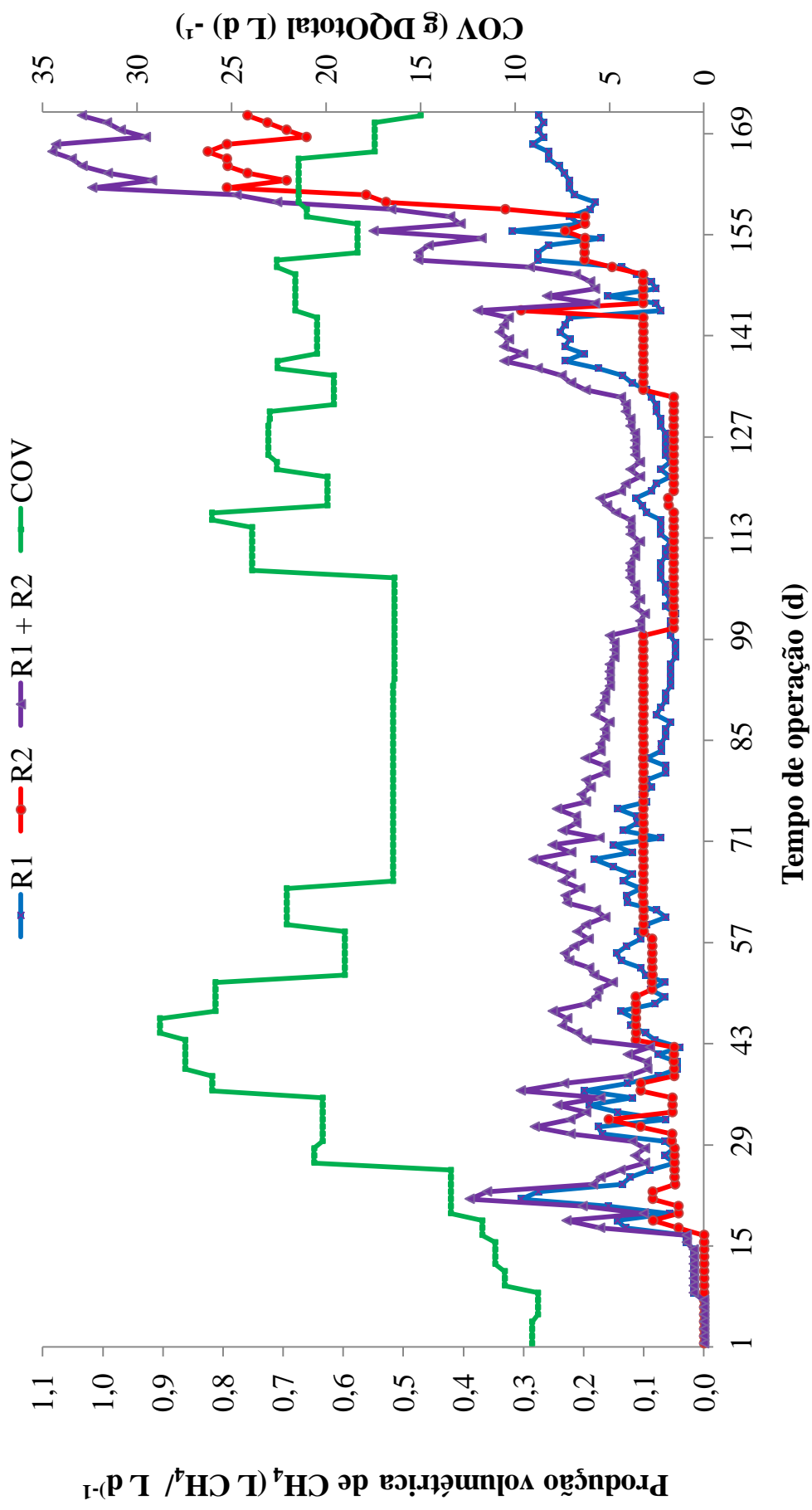


FIGURA 22. Produção volumétrica de CH₄ (L CH₄ (L d)⁻¹) no reator UASB R1, R2 e sistema R1+R2 em função da COV no R1.

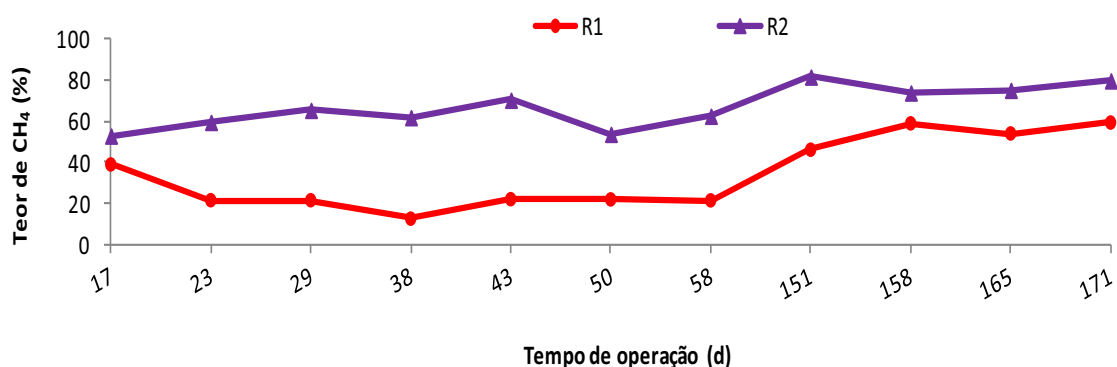


FIGURA 23. Porcentagem de metano no biogás nos reatores UASB R1, R2.

5.2.4 Nitrogênio, fósforo.

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios do nitrogênio Kjeldahl, nitrogênio amoniacal e fósforo total, obtidos durante a operação dos reatores UASB, R1 e R2. Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os valores médios dos outros nutrientes obtidos durante a operação dos reatores.

TABELA 9. Valores médios, coeficiente de variação e eficiência de remoção nitrogênio Kjeldahl (NK), nitrogênio amoniacal (N.am.) e fósforo total (P-total) obtidos nos reatores UASB R1 + R2.

		Médias
NK (mg L ⁻¹)	Afluente	750
	c.v. (%)	32
	R1	716
	c.v. (%)	30
	R2	759
	c.v. (%)	28
N-am.	Afluente	526
	c.v. (%)	58
	R1	520
	c.v. (%)	51
	R2	501
	c.v. (%)	51
P-total (mg L ⁻¹)	Afluente	77
	c.v. (%)	67
	R1	80
	c.v. (%)	37
	R2	71
	c.v. (%)	53

Os valores de N.am. diminuíram do afluente para o efluente do R2 de 526 para 501 mg L⁻¹. Os valores médios de NK e P-total no afluente, efluente R1 e efluente R2 foram de 750, 716 e 759 mg L⁻¹ e de 77, 80 e 71 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 9). Assim como observado no reator mesofílico as

remoções de N e P foram baixas e pode ser considerada uma vantagem, pois os nutrientes contidos no efluente poderão ser aproveitados na fertirrigação. ONODERA et al.,(2013) observou a produção de amônio a partir dos compostos de nitrogênio orgânico, e a redução de nitrogênio total e fósforo também pode ser resultado da síntese celular, uma parte do fósforo pode formar fosfato de cálcio e precipitar no lodo anaeróbico. Em virtude das baixas remoções desses nutrientes, este processo provavelmente não ocorreu nos reatores UASB, R1 e R2.

Considerando-se a DQO_{total} da vinhaça afluente dos reatores UASB, R1 e R2, observa-se que seriam necessários 189 e 157 mg L⁻¹ de NK e 37 e 31 mg L⁻¹ de P-total, no R1 e R2, respectivamente, para atender o recomendado por Chernicharro (2007) é de 350:5:1, de DQO:N:P. Portanto o NK e o P-total não foram limitantes, pois havida excesso de ambos no afluente dos reatores UASB (Tabela 9).

Foram observadas baixas remoções de Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Zn e Cu, e o seja, manteve-se a qualidade do efluente tratado como fertilizante, inclusive a vinhaça efluente foi melhorada em virtude da suplementação de nitrogênio e fósforo (Tabelas 10 e 11).

TABELA 10. Valores médios¹, coeficiente de variação das concentrações de Ca, Mg, K e Na, obtidos nos reatores UASB R1 e R2.

		Médias
Ca (mg L ⁻¹)	Afluente	7,4
	c.v. (%)	26
	Efluente R1	6,8
	c.v. (%)	38
	Efluente R2	7,5
	c.v. (%)	29
Mg (mg L ⁻¹)	Afluente	147
	c.v. (%)	29
	Efluente R1	135
	c.v. (%)	44
	Efluente R2	150
	c.v. (%)	36
K (mg L ⁻¹)	Afluente	361
	c.v. (%)	49
	Efluente R1	414
	c.v. (%)	49
	Efluente R2	659
	c.v. (%)	38
Na (mg L ⁻¹)	Afluente	77
	c.v. (%)	42
	Efluente R1	70
	c.v. (%)	53
	Efluente R2	79
	c.v. (%)	46

¹ Média referente aos primeiros 95 dias de operação.

TABELA 11. Valores médios¹, coeficiente de variação (c.v. em %) das concentrações de Fe, Mn, Zn, e Cu, obtidos nos reatores UASB R1 e R2.

		Médias
Fe (mg L ⁻¹)	Afluente	8,5
	c.v. (%)	56
	Efluente R1	8,7
	c.v. (%)	64
	Efluente R2	8,9
	c.v. (%)	71
Mn (mg L ⁻¹)	Afluente	3,9
	c.v. (%)	33
	Efluente R1	3,4
	c.v. (%)	32
	Efluente R2	3,7
	c.v. (%)	32
Zn (mg L ⁻¹)	Afluente	7,6
	c.v. (%)	84
	Efluente R1	13,0
	c.v. (%)	168
	Efluente R2	9,4
	c.v. (%)	139
Cu (mg L ⁻¹)	Afluente	2,6
	c.v. (%)	79
	Efluente R1	2,3
	c.v. (%)	72
	Efluente R2	2,3
	c.v. (%)	55

¹ Média referente aos primeiros 95 dias de operação.

As concentrações médias de K no afluente do reator UASB foram de 361 mg L⁻¹. De acordo com CHEN et al., (2007) as concentrações de até 400 mg L⁻¹ de K melhoram o desempenho de reatores anaeróbios mesofílicos e termofílicos e superiores podem ocasionar um efeito inibitório da microbiota. No efluente do R2 observou-se concentrações médias de K de até 659 mg L⁻¹, ou seja, houve um aumento nas concentrações em virtude da recirculação do efluente.

Os valores de Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Zn e Cu observadas no afluente do reator UASB foram próximas as descritas por Barros (2013), que obsevou valores de 2,62; 3,88; 134; 2,53; 0,58; 0,88 e 0,60 mg L⁻¹, respectivamente, na vinhaça com DQOtotal média de 10337 mg L⁻¹.

6 CONCLUSÕES

No período da entressafra de cana-de-açúcar é possível manter a produção de metano no reator UASB, utilizando melaço de cana-de-açúcar como substrato em substituição da vinhaça, com produção volumétrica e produção específica de metano de até $0,97 \text{ N LCH}_4 \text{ (L d)}^{-1}$ e de $0,194 \text{ L CH}_4 \text{ (g DQOtotal removida)}^{-1}$, respectivamente. Isto indicou a adaptação da microbiota termofílica utilizando melaço de cana-de-açúcar nas condições mesofílicas, com suplementação de alcalinidade, nitrogênio e fósforo. A recirculação do efluente permitiu o aproveitamento dos nutrientes e da água, mas ocasionou o acúmulo de compostos de baixa biodegradabilidade.

A retomada do reator UASB para o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar em condições termofílicas foi dificultada em virtude, principalmente do aumento da COV aos 44º dias de operação dos reatores UASB em série, o que culminou em aumento de ácidos voláteis totais e diminuição na remoção de demanda química de oxigênio. Após 130 dias de operação foram observados decréscimos significativos nos ácidos voláteis totais e o aumento na produção de biogás para valores próximos a $0,196$; $0,318$ e $0,267 \text{ L CH}_4 \text{ (L d)}^{-1}$, para o R1, R2 e R1+R2, respectivamente e o aumento na eficiência de remoção da DQOtotal, indicando a adaptação da microbiota. A utilização de reatores UASB em série indicou uma separação dos microrganismos metanogênicos no segundo reator, possibilitando até 82% de CH_4 no biogás produzido.

7 REFERÊNCIAS

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **Resíduos Sólidos: classificação**, NBR 10.004. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://www.aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%2010004-2004.pdf>> Acesso em 05/01/2014.

AGRINUAL 2012: **Anuário da agricultura brasileira**. Cana. Fnp Consultoria & Comércio. São Paulo: Ed. Agros comunicação, p. 214-244,2012.

APHA; AWWA; WPCF - **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington, 2005.

AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbicos sob estresse, com causas e estratégias de controle. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, abr. 2005.

ARIMI, M. M.; ZHANG, Y.; GÖTZ, G. KIRIAMITI, K.; GEIßEN, S. U. Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n.87, p. 34 a 43, 2014.

BARROS, V. G. **Conversão anaeróbia de vinhaça e melão em reatores UASB inoculados com lodo granulado**. 2013. 69 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2013.

BENITEZ, F. J. ; REAL F. J.; ACERO, J. L.; GARCIA, J. ; SANCHEZ, M. Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 101, n. 2, p. 203-218, 2003.

BORJA, R.; MARTIN, A. ; MAESTRO, R. ; LUQUE, M. ; DURAN, M. M. Enhancement of the anaerobic digestion of wine distillery wastewater by the removal of phenolic inhibitors. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 45, n. 2, p. 99 a 104, 1993.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Norma Técnica – P4.231 – Vinhaça Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola**. dez./2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf>. Acesso em: 31/05/2014.

CHENG, F.; BOE, K.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic co-digestion of by-products from sugar production with cow manure. **Water Research**, n. 45, p. 3473 a 3480, 2011.

CHENG, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, Barking, v.99, n.10, p.4044-4064, 2007.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias. 3. ed. Belo Horizonte: **DESA/UFMG**, v. 5, 359 p, 2007.

COSTA, C. et al. Effects of vinasse application under the physical attributes of soil covered with sugarcane straw. **Eng. Agríc.** [online]. 2013, vol.33, n.4, p. 636-646. ISSN 0100-6916.

COSTA, J.W.N. da **Estratégia operacional para maximizar a produção de metano em reatores UASB tendo como substrato vinhoto.** 2012, 88f. Dissertação. Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, 2012.

DEMIREL,B; YENIGÜN,O. Two-phase anaerobic digestion processes: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 7, p. 743-755, 2002.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.

DINIZ, K. M. **Subsídios para a Gestão dos Planos de Aplicação de Vinhaça (PAV): um estudo de caso da região de Piracicaba.** 2010. 102 f. Dissertação (mestrado profissional) - Escola de Economia de São Paulo, São Paulo, 2010.

ESPAÑA-GAMBOA, E. I.; MIJANGOS-CORTÉS, J. O.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G.; MALDONADO, J. A. D.; ALZATE-GAVIRIA, L.M. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 5, n. 1, p. 82, 2012.

ESPINOSA, A.; ROSAS, L.; ILANGOVAN, K.; NOYOLA, A. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. **Water Science & Technology**, London, v. 32, p.121-129, 1995.

FANG, C.; BOE, K.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic co-digestion of by-products from sugar production with cow manure. **Water Research**, n.45, p. 3473 a 3480, 2011.

FELTRIN, V. P. et al. Produção de *Lactobacillus plantarum* em Melaço de Cana-de-açúcar. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 43, n. 1, 2000.

FERNÁNDEZ, N.; FERNÁNDEZ-POLANCO, F.; MONTALVO, S. J.; TOLEDANO, D. Use of activated carbon and natural zeolite as support materials, in an anaerobic fluidized bed reactor, for vinasse treatment. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1-6, 2001.

FERNÁNDEZ, N.; MONTALVO, S.; FERNÁNDEZ-POLANCO, F.; GUERRERO, L.; CORTÉZ, I.; BORJA, R.; SÁNCHEZ, E.; TRAVIESO, L. . Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 721-728, 2007.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbio. In: MUXI, M. (Ed.). **Tratamento anaeróbio**. Montevideo: Universidad de La República, p. 97-110, 1994.

FREIRE, CORTEZ, W. J., CORTEZ L. A. B., **Vinhaça de cana-de-açúcar**, Guaíba: Ed. Agropecuária, 2000.

GALDOS, M.; CAVALETT, O.; SEABRA, J. E. A.; NOGUEIRA, L. A. H. Trends in global warming and human health impacts related to Brazilian sugarcane ethanol production considering black carbon emissions. **Applied Energy**, n. 104, p. 576 a 582, 2013.

Guerrero L., Omil F., Méndez R., Lema J. (1999). Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*, vol 33, nº 15, p. 3281-3290.

HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A.C.; JAYADEVAN, J. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. **Bioresource Technology**, Oxford, V. 55, p. 215-221, 1996.

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; SAWYER, C. L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, p. 448-453, 1983.

KAPARAJU, P., SERRANO, M., & ANGELIDAKI, Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Applied Energy**, Oxford, v 87, n.12, p. 3779-3783, 2010.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **estudos avançados**, v. 24, n. 68, p. 223-253, 2010.

KONGJAN, P.; O-THONG, S.; ANGELIDAKI, I. Hydrogen and methane production from desugared molasses using a two-stage thermophilic anaerobic process. **Engineering Life Science**, v. 13, No. 2, p. 118 a 125, 2013.

LAIME, E. M. O. ; FERNANDES, P. D. ; SOUZA, D. C.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão, **Revista Trópica**, Chapadinha, v. 5, n. 3, p. 16-29, 2011.

LEITÃO, R. C.; VAN HAADEL, A. C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effects of operation and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 97, n. 9, p. 1105-1118, 2006.

LI, J.; LI, B.; ZHU, G.; REN, N.; BO, L.; HE, J. Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen producing bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**. n. 32, p. 3274 - 3283, 2007.

LYRA, M. R. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, L. A. A DA. Topossequencia de solos fertigados com vinhaça: cocontribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v.7, n.3, p. 525-531, 2003.
MADIGAN, M. T., Martinho, J. & Parker, J. (2004). **Microbiologia de brock**. 10e. São Paulo: Prentice Hall, 608p.

MADIGAN, M. T., Martinho, J. & Parker, J. (1998). In: **Brock T.D.** (ed) *Biology of Microorganisms*. 8th edition. Prentice Hall International, Inc. New Jersey. 986 p.

MORAES, B. S. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense?. **Applied Energy**, v. 113, p. 825-835, 2014.

MOTA, V. T.; SANTOS, F. S.; AMARAL, M. C. S. Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance. **Bioresource Technology**, n. 146, p. 494 a 503, 2013.

NASR, N.; ELBESHISHY, E.; HAFEZ, G.; NAKHLA, G.; NAGGAR, H. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. **International J of Hydrogen Energy**, n. 32; p. 3274 a 3283, 2007.

OLIVEIRA, M. R. **Avaliação estatística da produção de levana por *Zymomonas mobilis* ATCC 31821 utilizando fontes de carboidratos regionais e de baixo custo**. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

OLIVEIRA, R. A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura**. 1997. 359 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

ONODERA, T. et al. High-rate treatment of molasses wastewater by combination of an acidification reactor and a USSB reactor. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, v. 46, n. 14, p. 1721-1731, 2011.

ONODERA, T.; SASE, S.; CHOEISAI, P.; YOOCHATCHAVAL, W.; SUMINO, YMAGUCHI, H.; EBIE, Y.; XU, K.; TOMIOKA, N.; MIZUOCHI, M.; SYUTSUBO, K. Development of a treatment system for molasses wastewater: The effects of cation inhibition on the anaerobic degradation process. **Bioresource Technology**, n. 131, p. 295 – 302, 2013.

PARK, M. J.; LO, J. H.; PARK, D.; LEE, D. S.; PARK, J. M. Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion process for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 6194 a 6202, 2010.

PAULO, P. L.; VILLA, G.; VAN LIER, J. B.; LETTINGA, G. The anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions: pH and bicarbonate dependence. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Suita, v. 96, n. 3, p. 213-218, 2003.

PENATTI, C. P. et al. Efeitos da aplicação da vinhaça e nitrogênio na soqueira da cana-de-açúcar. **Boletim Técnico Copersucar**, São Paulo, 1988.

PIACENTE, F. J. **Agroindústria canavieira eo sistema de gestão ambiental: o caso das usinas localizadas nas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí**. 2005.187 f. Tese de Doutorado. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PINTO, C. P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável**., Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo 1999.

REN, N.; LI, J.; WANG, Y.; LIU, S. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 31, p. 2147 a 2157, 2006.

RIBAS, M. M. F. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas**. 2006. 175 f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos 2006.

RIBAS, M.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operando a 55 e 35°C. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 275-282, 2010.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

ROBLES-GONZÁLEZ, V.; GALINDEZ-MAYER, J.; RINDERKNECHT-SEIJAS, N. Treatment of mezcal vinasses: a review, **Journal of Biotechnology**, Volume 157, Issue 4, 20, p. 524–546, 2012.

SANTANA JR., A. E. **Produção de metano a partir de vinhaça e melaço em reatores UASB termofílicos, em dois estágios**, 2013. 70f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2013.

SONG, Y. C. ; KWON, S. J. ; WOO, J. H. Mesophilic and thermophilic temperature cophase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge. **Water Research**, London, v. 38, n. 7, p. 1653-1662, 2004.

SOUZA, M.E. FUZARO, G. Polegato, A.R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. **Water Science and Technology**, vol. 25, n° 7, pp. 213-222, 1992.

SOUZA, M.E. SOUZA, S.P.; ÁVILA, M.T.; PACCA, S Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Life cycle assessment of sugarcane ethanol and palm oil biodiesel joint production, **Biomass Bioenergy**, vol. 44, p.70-79, 2012.

TORRY-SMITH, M.; SOMMER, P.; AHRING, B. K. Purification of bioethanol effluent in an UASB reactor system with simultaneous biogas formation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 84, n. 1, p. 1 a 6, 2003.

UNICA-UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR (**SAFRA2012/13**). Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>> Acesso em: 31/05/2014

URBANIEC., K.; GRABARCZYK, R. Hydrogen production from sugar beet molasses e a techno-economic study. **J of Cleaner Production**, n. 65, p. 324 a 329, 2014.

UYEDA, Claudio A. et al. Influence of vinasse application in hydraulic conductivity of three soils. **Eng. Agríc.** [online]. 2013, vol.33, n.4, p. 689-698. ISSN 0100-6916.

VAN HAANDEL, A.C.; CAVALCANTI, P.F.F.; MEDEIROS, E.J.S.; SILVA, J.K.M. Excess sludge discharge frequency for UASB reactors. **Water Science and Technology**, Oxford, v.40, n.8, p. 211-219, 1999.

VAN HAANDEL, A.; VRIEZE, J. D.; VERSTRAETE, W.; SANTOS, V. DOS *Methanosaeta* dominate acetoclastic methanogenesis during high-rate methane production in anaerobic reactors treating distillery wastewaters. **J Chem Technol Biotechnol**, p. 1 – 9; 2013.

VAZOLLER, R. F. Microbial aspects of thermophilic anaerobic biodigestion of vinasse. **Novel Trends in Biological Wastewater**, 1997, p. 527-532.

VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio da vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55° C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica**.2006. 87f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

WANG, B.; LI, Y.; REN, N. Biohydrogen from molasses with ethanol-type fermentation: Effect of hydraulic retention time. **International Journal of Hydrogen Energy**, n.38, p.4361 a 4367, 2013.

WILKIE, Ann C.; RIEDESEL, KELLY J.; OWENS, John M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.

WU, X.; LIN, H.; ZHU, J. Optimization of continuous hydrogen production from co-fermenting molasses with liquid swine manure in an anaerobic sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, n. 136, p. 351 a 359, 2013.

XAVIER, T. F. **Vinhaça *in natura* e biodigerida concentrada: efeitos nas características químicas e bioquímicas do solo e no crescimento inicial da cana-de-açúcar**, 2012. 66 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal, 2012.