

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**DESEMPENHO DE REATORES UASB EM SÉRIE NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ATIVIDADES  
AGROPECUÁRIAS**

**Cíntia Sobue Lorenzon Guariz  
Bióloga**

**2013**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**DESEMPENHO DE REATORES UASB EM SÉRIE NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ATIVIDADES  
AGROPECUÁRIAS**

**Cíntia Sobue Lorenzon Guariz**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências  
Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de  
Jaboticabal, como parte das exigências para a  
obtenção do título de Doutora em Microbiologia  
Agropecuária

**2013**

G915d      Guariz, Cíntia Sobue Lorenzon  
Desempenho de reatores UASB em série no tratamento de águas  
residuárias de atividades agropecuárias / Cíntia Sobue Lorenzon  
Guariz. – – Jaboticabal, 2014  
xv, 158 p. : il. ; 29 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Ciências Agrárias e Veterinárias, 2014

Orientador: Roberto Alves de Oliveira

Banca examinadora: Rogers Ribeiro, Giovana Tommaso, Mariana  
Carina Frigieri Salaro, Luis Augusto do Amaral

Bibliografia

1. Águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro por  
via úmida. 2. Águas residuárias de suinocultura. 3. Hidrogênio. 4.  
Metano. 5. Vinhaça. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências  
Agrárias e Veterinárias.

CDU 628.38:636.4

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação –  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

## **DADOS CURRÍCULARES DA AUTORA**

**CÍNTIA SOBUE LORENZON GUARIZ** - Filha de João Lorenzon e Cazue Sobue Lorenzon, nascida em 14 de novembro de 1983, em Jaboticabal - SP. Bióloga, graduada pela Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Jaboticabal (FCAV - UNESP), em março de 2006. Em março de 2007 ingressou no curso de Pós-graduação em Aquicultura, em nível de Mestrado, no Centro de Aquicultura da Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Jaboticabal. Em agosto de 2009 ingressou no curso de Pós-graduação em Microbiologia Agropecuária, em nível de Doutorado, na FCAV - UNESP.

“Dizem que a vida é para quem sabe viver, mas ninguém nasce pronto. A vida é pra quem é corajoso o suficiente para se arriscar e humilde o bastante para aprender.”

Clarice Lispector

Dedico

Ao meu marido Diego, pela ajuda, paciência e compreensão.

“Você sabe que alguém te ama não pelo o que ele fala, mas pelo o que faz.

O amor não sobrevive de teorias.”

Padre Fábio de Melo

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Roberto Alves de Oliveira, pela orientação, dedicação e também pelas valiosas sugestões durante a realização deste trabalho.

À Deus pela vida e saúde, enfim, por tudo.

Aos meus pais, João e Cazue pela educação, apoio e dedicação ao longo da vida e que possibilitaram minha formação.

Aos Professores Dr. Rogers Ribeiro, Dra. Giovana Tommaso, Dra. Mariana Carina Frigieri Salaro pelas valiosas contribuições na banca de defesa, em especial ao Professor Dr. Luis Augusto do Amaral, com seus ensinamentos, conselhos e mensagens que ajudaram a concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Rural, Ailton, Luizinho, Davi, Silvia, Primo, Jair e Marquinho pela ajuda, atenção e paciência.

À CAPES pela concessão de bolsa de doutorado.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação pela disposição, paciência e ajuda sempre prestada.

Aos amigos de laboratório Aureo, Valciney, Eduardo, Raissa, Daiana, Estevão, Samantha, Max, Laura, Alex, Natasha, Paula, Camila, Alejandra, Barbara, Isabela, Luiz, Sonia, Airon, Alexandre e Mirela pela amizade, convivência e ajuda.

À Professora Dra. Rose Duda pela solicitude, ajuda e contribuições.

Aos grandes amigos Marcelo Bruno e Natani pela construção dos reatores e também pela amizade e ajuda imprescindível para a realização deste trabalho.

Aos queridos e inesquecíveis amigos Gilvânia, Je, Cris, Gui e Silvia pelo carinho, ajuda e amizade, sentirei muita saudade de nossas conversas e risadas.

À família do meu marido, Maria Alice, Adão, Priscila, Diogo, Tutu e Livia pela torcida, incentivo e carinho.

À FCAV-UNESP e aos docentes do curso de Pós-graduação, pelo aperfeiçoamento profissional.

À Dra. Maria Angela Tallarico Adorno (USP-EESC/SHS) pela atenção e solicitude na realização da cromatografia gasosa.

À todos que por descuido eu tenha deixado de mencionar aqui, que ajudaram e torceram para que este trabalho fosse concluído com êxito.

## SUMÁRIO

### Página

|                                                                                                                                                 |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| LISTA DE FIGURAS.....                                                                                                                           | iv   |
| LISTA DE TABELAS .....                                                                                                                          | vii  |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....                                                                                                  | xiii |
| RESUMO.....                                                                                                                                     | xiv  |
| ABSTRACT .....                                                                                                                                  | xv   |
| CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS .....                                                                                                         | 1    |
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                                                                                             | 1    |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA.....                                                                                                                   | 3    |
| 2.1 Águas residuárias de atividades agropecuárias.....                                                                                          | 3    |
| 2.2 Tratamento anaeróbio de águas residuárias de atividades agropecuárias.....                                                                  | 8    |
| 2.3 Sistemas de tratamento anaeróbio em série .....                                                                                             | 11   |
| 2.4 Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbio em série .....                                                                        | 13   |
| 3. REFERÊNCIAS.....                                                                                                                             | 17   |
| CAPÍTULO 2 – DESEMPENHO DE REATORES UASB EM SÉRIE, TRATANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA COM OCORRÊNCIAS DE CHOQUES DE CARGA ORGÂNICA..... | 24   |
| RESUMO .....                                                                                                                                    | 24   |
| ABSTRACT .....                                                                                                                                  | 25   |
| INTRODUÇÃO.....                                                                                                                                 | 26   |
| MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                                                         | 27   |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                                    | 30   |
| CONCLUSÃO .....                                                                                                                                 | 43   |
| REFERÊNCIAS.....                                                                                                                                | 44   |
| APÊNDICES .....                                                                                                                                 | 47   |
| CAPÍTULO 3 – REMOÇÕES DE MACRO E MICRO NUTRIENTES E COLIFORMES EM REATORES UASB EM SÉRIE TRATANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA .....       | 51   |
| RESUMO .....                                                                                                                                    | 51   |

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ABSTRACT .....                                                                                                                               | 52  |
| INTRODUÇÃO .....                                                                                                                             | 53  |
| MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                                                      | 54  |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                                 | 57  |
| CONCLUSÃO .....                                                                                                                              | 65  |
| REFERÊNCIAS.....                                                                                                                             | 66  |
| APÊNDICES .....                                                                                                                              | 68  |
| CAPÍTULO 4 – TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO DESPOLPAMENTO<br>DE FRUTOS DO CAFEEIRO POR VIA ÚMIDA EM REATORES ANAERÓBIOS EM<br>SÉRIE..... | 74  |
| RESUMO .....                                                                                                                                 | 74  |
| ABSTRACT .....                                                                                                                               | 75  |
| INTRODUÇÃO .....                                                                                                                             | 76  |
| MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                                                      | 77  |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                                 | 82  |
| CONCLUSÃO .....                                                                                                                              | 95  |
| REFERÊNCIAS.....                                                                                                                             | 96  |
| APÊNDICES .....                                                                                                                              | 99  |
| CAPÍTULO 5 – DESEMPENHO DE REATORES UASB, EM SÉRIE, NA<br>CONVERSÃO DA VINHAÇA E MELAÇO .....                                                | 104 |
| RESUMO .....                                                                                                                                 | 104 |
| ABSTRACT .....                                                                                                                               | 105 |
| INTRODUÇÃO .....                                                                                                                             | 106 |
| MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                                                      | 107 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                                 | 111 |
| CONCLUSÕES .....                                                                                                                             | 122 |
| REFERÊNCIAS.....                                                                                                                             | 123 |
| APÊNDICES .....                                                                                                                              | 126 |
| CAPÍTULO 6 – PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO E METANO EM<br>REATORES UASB EM SÉRIE UTILIZANDO VINHAÇA.....                                  | 135 |
| RESUMO .....                                                                                                                                 | 135 |
| ABSTRACT .....                                                                                                                               | 136 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| INTRODUÇÃO .....             | 137 |
| MATERIAL E MÉTODOS.....      | 138 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... | 141 |
| CONCLUSÕES .....             | 150 |
| REFERÊNCIAS.....             | 151 |
| APÊNDICES .....              | 155 |

## LISTA DE FIGURAS

### Página

### CAPITULO 2

- FIGURA 1. Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC em escala de bancada.....28
- FIGURA 2. Eficiências médias de remoção de DQO total e respectivos coeficientes de variação nos reatores UASB R1, R2 e no conjunto de reatores R1+R2, nos ensaios 1, 2 e 3.....35
- FIGURA 3. Produção volumétrica de metano nos reatores UASB R1 e R2, instalados em série, e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no reator R1.....38
- FIGURA 4. Concentração média de sólidos voláteis (SV) do lodo da manta, obtida de amostras retiradas nos pontos de coleta equidistantes, da base (P1), até o topo (P4), do reator R1 e R2, nos ensaios 1, 2 e 3. ...41

### CAPITULO 3

- FIGURA 1. Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC, em escala de bancada.....55
- FIGURA 2. Eficiências médias de remoção de NTK, N-org, P-total e coliformes termotolerantes para o sistema de tratamento anaeróbio, em série, com os reatores UASB (R1 e R2), em função da COV aplicada no R1. ....59

### CAPITULO 4

- FIGURA 1. Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC em escala de bancada.....78
- FIGURA 2. Diagrama esquemático com a duração dos ensaios, característica e diluição do afluente no reator UASB R1 no tratamento de águas residuárias do despolpamento de frutos de cafeeiro por via úmida. ....79

|                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 3. Ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), pH, demanda química de oxigênio total (DQO <sub>total</sub> ) e fenóis totais (FT) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2)..... | 83 |
| FIGURA 4. Produção volumétrica de metano nos reatores UASB R1 e R2, em série, e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no reator R1. ....                                                                              | 89 |
| FIGURA 5. Eficiências médias de remoção de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no conjunto de reatores UASB, em série (R1+R2), em função da COV aplicadas no R1. ....                                                          | 95 |

## **CAPITULO 5**

|                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 1. Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC, em escala de bancada.....                                                                                            | 108 |
| FIGURA 2. Diagrama esquemático com a duração dos ensaios, característica e diluição do afluente no reator UASB R1 no tratamento de vinhaça. ....                                                                                                        | 109 |
| FIGURA 3. Ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), pH e demanda química de oxigênio total (DQO <sub>total</sub> ) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1..... | 112 |
| FIGURA 4. Produção volumétrica de metano no conjunto de reatores UASB (R1+R2), instalados em série e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1. ....                                                                                              | 115 |
| FIGURA 5. Concentração média de sólidos voláteis (SV) do lodo da manta, obtida de amostras retiradas nos pontos de coleta equidistantes, da base (P1), até o topo (P4), do reator R1 e R2, na partida e nos ensaios 1 e 2.....                          | 118 |

## **CAPITULO 6**

|                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 1. Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC em escala de bancada..... | 139 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

FIGURA 2. Produção diária de hidrogênio no reator UASB acidogênico (R1) e de metano no reator UASB metanogênico (R2), instalados em série..143

## LISTA DE TABELAS

### Página

### CAPITULO 1

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| TABELA 1. Valores mínimos e máximos de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST), nitrogênio total kjedahl (NK), fósforo total (P), K, Cu e Zn observados por vários autores em águas residuárias da suinocultura em fase de terminação, manejados em lâmina de água..... | 4 |
| TABELA 2. Valores mínimos e máximos de pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST), nitrogênio total (NT), fósforo total (P) e fenóis totais (FT) observados por vários autores em águas residuárias de do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida. ....      | 6 |
| TABELA 3. Características da vinhaça da cana-de-açúcar.....                                                                                                                                                                                                                                       | 8 |

### CAPITULO 2

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1. Condições operacionais e características do afluente durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2), instalados em série, tratando águas residuárias da suinocultura, nos ensaios 1, 2 e 3. ....                                                                                                                                                                                     | 29 |
| TABELA 2. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura do ar, da carga orgânica volumétrica (COV), do pH, dos ácidos voláteis totais (AVT), da alcalinidade total (AT), parcial (AP), intermediária (AI) e da relação AI/AP no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1; 2 e 3.....                                                         | 31 |
| TABELA 3. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da carga orgânica volumétrica (COV), DQO total, DQO dissolvida (DQOdiss), DQO suspensa (DQOss), sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3..... | 33 |
| TABELA 4. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das porcentagens de metano (CH <sub>4</sub> ) no biogás, das produções volumétricas e                                                                                                                                                                                                                                               |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| específicas de metano dos reatores UASB em série (R1 e R2) e no conjunto (R1+R2), nos ensaios 1, 2 e 3.....                                                                                                                                                                                                         | 36 |
| TABELA 5. Valores médios e respectivos coeficientes de variação (C.V.) da concentração de sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), em g L <sup>-1</sup> , e da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB (R1) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, nos ensaios 1, 2 e 3..... | 39 |
| TABELA 6. Valores médios e respectivos coeficientes de variação (C.V.) da concentração de sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), em g L <sup>-1</sup> , e da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB (R2) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, nos ensaios 1, 2 e 3..... | 40 |
| TABELA 7. Valores médios e os coeficientes de variação (C.V.) da taxa de carregamento do lodo (TCL) e tempo de retenção de sólidos nos reatores UASB R1 e R2, instalados em série durante os ensaios 1, 2 e 3. ....                                                                                                 | 42 |

### CAPITULO 3

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1. Condições operacionais e características do afluente durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2), instalados em série, tratando águas residuárias de suinocultura, nos ensaios 1, 2 e 3. ....                                                                                                                                                                                                                                     | 56 |
| TABELA 2. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura média do ar, da carga orgânica volumétrica (COV) e das concentrações de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2), nos ensaios 1, 2 e 3. .... | 58 |
| TABELA 3. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações de Ca, Mg, Na e K no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3.....                                                                                                                                                                               | 61 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 4. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações de Zn, Cu, Fe e Mn no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3.....       | 63 |
| TABELA 5. Valores médios e coeficiente de variação (C.V.) de coliformes totais e termotolerantes, no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3..... | 65 |

## CAPITULO 4

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1. Condições operacionais e características do afluente durante a partida dos reatores UASB (R1 e R2), em série, tratando água residuária despolpamento de frutos do cafeeiro. ....                                                                                                                                                                                                   | 78 |
| TABELA 2. Exames e determinações, frequências e fontes das metodologias utilizadas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 81 |
| TABELA 3. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da carga orgânica volumétrica (COV), DQO total, DQO dissolvida (DQO <sub>diss</sub> ), DQO suspensa (DQO <sub>ss</sub> ) e fenóis totais (FT), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1, 2 e 3..... | 84 |
| TABELA 4. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) dos sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1, 2 e 3. ....                                                                             | 87 |
| TABELA 5. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das porcentagens de metano (CH <sub>4</sub> ) no biogás, das produções volumétricas e específicas de metano dos reatores UASB em série (R1 e R2) e no conjunto (R1+R2) durante a partida e nos ensaios 1, 2 e 3.....                                                                                                              | 88 |
| TABELA 6. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e                                                                                                                                                                                                                                        |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.....                                                            | 91 |
| TABELA 7. Valores de sólidos totais (ST), fixos (SF), voláteis (SV) e da taxa de carregamento do lodo (TCL), em g DQO (g SV d) <sup>-1</sup> , do reator UASB (R1) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, na partida e nos ensaios 1, 2 e 3. .... | 92 |
| TABELA 8. Valores de sólidos totais (ST), fixos (SF), voláteis (SV) e da taxa de carregamento do lodo (TCL), em g DQO (g SV d) <sup>-1</sup> , do reator UASB (R2) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, na partida e nos ensaios 1, 2 e 3. .... | 92 |
| TABELA 9. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações (em mg L <sup>-1</sup> ) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.....                           | 94 |

## CAPITULO 5

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA 1. Condições operacionais e características do afluente durante a partida dos reatores UASB (R1 e R2), em série, tratando vinhaça.....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 108 |
| TABELA 2. Exames e determinações, frequências e fontes das metodologias utilizadas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 110 |
| TABELA 3. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura média do ar, carga orgânica volumétrica (COV), DQO total, dissolvida (DQOdiss) e suspensa (DQOss), sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1 e 2..... | 114 |
| TABELA 4. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das porcentagens de metano (CH <sub>4</sub> ) no biogás, das produções volumétricas e                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| específicas de metano dos reatores UASB em série (R1 e R2) e no conjunto (R1+R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.....                                                                                                                                                                                                                                              | 116 |
| TABELA 5. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1 e 2..... | 119 |
| TABELA 6. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações (em mg L <sup>-1</sup> ) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.....                                                                                                                      | 121 |
| TABELA 7. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das eficiências de remoção (em %) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no R1, R2 e no conjunto (R1+R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.....                                                                                                                                                                | 122 |

## CAPITULO 6

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA 1. Condições operacionais e características do afluente durante a partida dos reatores UASB (R1 e R2), instalados em série, alimentados com vinhaça.....                                                                                                                                                                                                 | 140 |
| TABELA 2. Exames e determinações, frequências e fontes das metodologias. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 141 |
| TABELA 3. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura média do ar, da carga orgânica volumétrica (COV), da DQO total, DQO dissolvida (DQO diss), DQO dos sólidos suspensos (DQO ss), alcalinidade total (AT), dos ácidos voláteis totais (AVT) e de pH no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1 e 2..... | 142 |
| TABELA 4. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) dos sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1 e 2. ....                                                                | 144 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA 5. Valores médios da produção diária e teor de hidrogênio ( $H_2$ ) e metano ( $CH_4$ ), nos reatores UASB acidogênico (R1) e metanogênico (R2), instalados em série. ....                                                                                                                                                                     | 145 |
| TABELA 6. Valores médios e coeficiente de variação (C.V.) de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1 e 2. .... | 148 |
| TABELA 7. Valores médios coeficientes de variação (C.V.) das concentrações (em $mg\ L^{-1}$ ) e de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn dos reatores UASB em série (R1 e R2) nos ensaios 1 e 2. ....                                                                                                                                                        | 149 |
| TABELA 8. Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das eficiências de remoção (em %) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn dos reatores UASB em série (R1 e R2) nos ensaios 1 e 2. ....                                                                                                                                                           | 150 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Al – Alcalinidade intermediária

AP – Alcalinidade parcial

AT – Alcalinidade total

AVT – Ácidos voláteis totais

CH<sub>4</sub> – Metano

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão (1 atm e 0°C)

COV – Carga orgânica volumétrica

CO<sub>2</sub> – Gás carbônico

CV – Coeficiente de variação da média

DQOdiss – Demanda química de oxigênio da fração dissolvida

DQOss – Demanda química de oxigênio da fração de sólidos suspensos

DQOtotal – Demanda química de oxigênio da amostra bruta

FT – Fenóis totais

H<sub>2</sub> – Hidrogênio

N – Nitrogênio

N-am – Nitrogênio amoniacal

N-org – Nitrogênio orgânico

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl

NMP – Número mais provável

P-total – Fósforo total

pH – Potencial hidrogeniônico

ST – Sólidos totais

SV – Sólidos voláteis

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

TCL – Taxa de carregamento do lodo

TDH – Tempo de detenção hidráulica

TRS – Tempo de retenção de sólidos

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket* – reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo.

## DESEMPENHO DE REATORES UASB EM SÉRIE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ATIVIDADES AGROPECUÁRIAS

**RESUMO** – Neste trabalho foi avaliado o desempenho de três conjuntos de reatores UASB, em escala de bancada, instalados em série, no tratamento de águas residuárias de suinocultura (ARS), do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida (ARC) e da vinhaça e melaço (ARVM), sob diferentes condições operacionais. Também foi estudada a viabilidade da integração do processo acidogênico e metanogênico para produção de hidrogênio e metano utilizando vinhaça sem controle da temperatura. Os tempos de detenção hidráulico (TDH) aplicados nos reatores UASB (R1+R2) foram de 36, 24 e 12 h, e as cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas no primeiro reator (R1) variaram de 19,0 a 102,5 g DQO total (L d)<sup>-1</sup> para o sistema tratando ARS. Para os sistemas tratando ARC e ARVM os TDH foram, respectivamente, de 242 e 223 h e as COV no R1 variaram de 3,3 a 5,3 g DQO total (L d)<sup>-1</sup> e de 1,4 a 5,6 g DQO total (L d)<sup>-1</sup>, respectivamente. Nos sistemas de tratamento, foram observadas eficiências médias de remoção de DQO total e sólidos suspensos totais (SST) de até, respectivamente, de 88 e 91% com ARS, de 91 e 78% com ARC e de 75 e 81% com ARVM. No conjunto de reatores R1+R2 tratando ARS as maiores eficiências médias de remoção de coliformes termotolerantes, nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e de cobre foram, respectivamente, de 99, 51 e 63%. Para os reatores R1+R2 tratando ARC, as maiores eficiências médias de remoção de NTK e cobre foram, respectivamente, de 46 e 91%, para os reatores R1+R2 tratando ARVM foram de 27 e 89%, respectivamente. Portanto, os reatores UASB em série, foram eficientes na remoção de DQO e SST de águas residuárias de atividades agropecuária, com produções volumétricas de metano máximas no sistema de tratamento anaeróbio variando de 1,609 a 0,188 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup>. Apesar de não ter ocorrido produção simultânea de hidrogênio e metano no sistema, observou-se a viabilidade da produção de hidrogênio a partir da vinhaça, em condições de temperatura ambiente. A produção máxima de hidrogênio no R1 foi de 675 mL d<sup>-1</sup>, com teor de 9% e TDH de 19,2 h, no R2 a produção máxima de metano foi 2068 mL d<sup>-1</sup>, com teor de 68% e TDH 48 h.

**Palavras-chave:** águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida, águas residuárias de suinocultura, hidrogênio, metano, vinhaça

## PERFORMANCE OF UASB REACTORS IN SERIES TREATING AGRICULTURAL WASTEWATER

**ABSTRACT** – This study evaluated the performance of three sets of UASB reactors, in bench scale, installed in series, for the treatment of swine wastewater (SW), coffee bean processing wastewater (CW) and vinasse and molasses (VMW) under different operating conditions. The feasibility of integrating acidogenic and methanogenic process for hydrogen and methane production using vinasse without temperature control was also studied. The hydraulic retention time (HRT) applied in UASB reactors (R1+R2) were 36, 24 and 12 h and organic loading rate (OLR) applied in the first reactor (R1) ranged from 19.0 to 102.5 g COD (L d)<sup>-1</sup> in the system treating SW. For the systems treating CW and VMW HTR were, respectively, 242 and 223 h and OLR in R1 ranged from 3.3 to 5.3 g COD (L d)<sup>-1</sup> and 1.4 to 5.6 g COD (L d)<sup>-1</sup>, respectively. Removal efficiencies of COD and total suspended solids (TSS) up to, respectively, 88 and 91% with SW, 91 and 78% with CW and 75 and 81% VMW were observed. In the set of reactors R1+R2 treating SW the highest average removal efficiencies of thermotolerant coliforms, total Kjeldahl nitrogen (TKN) and copper were, respectively, 99, 51 and 63%. For reactors R1+R2 treating CW, the highest average removal efficiencies of TKN and copper were, respectively, 46 and 91% for R1+R2 reactors treating VMW were 27 and 89%, respectively. Therefore, the UASB reactors in series, were efficient in removing COD and TSS in agricultural wastewater, with maximum volumetric methane yields ranging from 1.609 to 0.188 L CH<sub>4</sub> (L reactor d)<sup>-1</sup>. Although simultaneous hydrogen and methane production did not occurred, when fed with vinasses the system demonstrated feasibility in hydrogen production at ambient temperature. The maximum hydrogen production in R1 was 675 mL d<sup>-1</sup>, with 9% of content and HRT of 19.2 h. The maximum methane production in R2 was 2068 mL d<sup>-1</sup>, with 68% of content and HTR of 48 h.

**Keywords:** coffee bean processing wastewater, swine wastewater, hydrogen, methane, vinasse

## **CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS**

### **1. INTRODUÇÃO**

A agropecuária desempenha papel de grande importância no cenário da economia nacional, porém os resíduos gerados nessa atividade, como as águas residuárias de suinocultura, do despulpamento dos frutos dos cafeeiros por via úmida e a vinhaça têm causado sérios problemas de poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas. A disposição final sem tratamento prévio pode contribuir para a diminuição da qualidade ambiental.

Com um rebanho de aproximadamente 39,3 milhões de suínos (IBGE, 2013), a suinocultura é uma das atividades mais importantes do complexo agropecuário brasileiro. Porém, as águas residuárias dessa atividade têm altas concentrações de sólidos suspensos orgânicos, nutrientes e patógenos e provocam impactos ambientais acentuados em várias regiões do Brasil (SANTANA; OLIVEIRA, 2005).

Com produção de 2,9 milhões de toneladas de café (IBGE, 2013), o Brasil é atualmente o maior produtor mundial de café. Embora o Brasil seja conhecido como produtor de grãos de café obtidos por via seca (90% de sua produção total), o método por via úmida tem se tornado cada vez mais atrativo para os produtores, pois proporciona a produção de grãos de alta qualidade, com boas cotações no mercado (LEITE; SILVA, 2000). Essa melhoria na qualidade pode ser explicada pela remoção da casca e da mucilagem, pelo controle da fermentação e pela secagem cuidadosa dos grãos. Porém, o despulpamento dos frutos do cafeeiro por via úmida é considerada uma das atividades agrícolas geradoras de grandes volumes de águas residuárias com grande carga poluidora (BRUNO; OLIVEIRA, 2008). As águas residuárias da despulpa dos frutos do cafeeiro são ricas em material orgânico e inorgânico que, se lançadas sem tratamento em corpos d'água, podem causar rápida depleção de oxigênio e eutrofização.

O Brasil é, juntamente com a Índia, o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com produção na safra 2013/2014 de 652 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (IBGE, 2014). A crescente demanda pelo álcool automotivo faz com que as

atenções se voltem para o aumento da produção de resíduos, principalmente a vinhaça. A utilização da vinhaça como fertilizante apresenta muitos benefícios, tais como o aumento da produtividade, melhoria das condições físicas do solo, devolução de nutrientes ao solo, entre outros. Porém, a mesma possui um baixo pH e um alto poder poluente, que pode ocasionar a salinização do solo com seu uso inadequado e contaminar aquíferos subterrâneos ao ser aplicado a altas taxas (CHAMY et al., 2007).

O crescimento da população mundial e o avanço do uso desordenado dos recursos naturais têm gerado pressões para atendimento de demandas diversas tais como: energia, proteção e recuperação do meio ambiente, uso e proteção dos recursos hídricos.

O tratamento anaeróbio é uma das melhores alternativas para subprodutos altamente poluidores, como resíduos sólidos orgânicos, efluentes industriais, esgoto sanitário e águas residuárias de atividades agropecuárias. O metano, lodo e efluente estabilizados produzidos durante o tratamento anaeróbio podem ser utilizados como combustível e fertilizante, respectivamente (BRUNO; OLIVEIRA, 2008).

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) estão sendo amplamente estudados em todo mundo, pois apresentam características hidrodinâmicas favoráveis à formação de grânulos, possibilitando elevado tempo de retenção celular e acomodando, portanto, altas cargas orgânicas volumétricas (COV), com tempo de detenção hidráulico (TDH) baixo, da ordem de grandeza de horas, dependendo das condições operacionais e das características dos afluentes (CHERNICHARO, 2007).

No sistema de tratamento anaeróbio em série, o primeiro reator retém e hidrolisa parcialmente a matéria orgânica particulada e outro reator complementa a digestão dos compostos solúveis do afluente e dos formados no primeiro reator. As vantagens do uso do processo anaeróbio em série são a acomodação no reator do primeiro estágio das variações das cargas orgânicas do afluente, permitindo a aplicação de cargas constantes no segundo reator (BOUALLAGUI et al., 2004) e também a maior resistência a choques de carga orgânica e hidráulica, com manutenção da qualidade do efluente e das eficiências de remoção do sistema de tratamento (URBINATI; DUDA; OLIVEIRA, 2013).

O processo anaeróbio em série tem sido tradicionalmente utilizado para a produção de metano. No entanto, o primeiro reator (acidogênico) pode ser utilizado para a produção de hidrogênio e ácidos orgânicos, enquanto que o segundo reator (metanogênico) converte esses ácidos em metano. Enriquecer o biogás com hidrogênio diminui as emissões nocivas resultantes do processo de combustão além de aumentar o poder calorífico do mesmo (SARLI; BENEDETTO, 2007). Portanto, a mistura de hidrogênio e metano pode ser utilizada como combustível alternativo.

Diante do exposto, o presente trabalho, teve como objetivos:

- Avaliar o desempenho de reatores UASB instalados em série, no tratamento de águas residuárias de suinocultura, do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida e da vinhaça, sob diferentes condições operacionais quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica, nutrientes, coliformes e a produção e qualidade do biogás;
- Estudar a viabilidade da integração do processo acidogênico e metanogênico para produção de hidrogênio e metano utilizando vinhaça sem controle da temperatura.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Águas residuárias de atividades agropecuárias**

#### **2.1.1 Águas residuárias de suinocultura**

A suinocultura brasileira é uma das atividades mais importantes do setor agropecuário e vem se destacando pela sua qualidade técnica e elevada produtividade. De acordo com os dados do USDA (ANUALPEC, 2012), o Brasil possuía, no ano de 2012, o terceiro maior rebanho de suínos do mundo com 39,3 milhões de cabeças, inferior apenas aos rebanhos da China e EUA.

Os sistemas de produção de animais confinados constituem a base da expansão da suinocultura, visando principalmente à redução de custos e aumento na escala de produção. Porém, a produtividade, por animal e por área, aumentou significativamente, passando-se a produzir grandes quantidades de dejetos em pequenas extensões de terra (KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009). O acúmulo de

dejetos em pequenas áreas, quando manejado inadequadamente, pode ocasionar intenso processo de degradação ambiental.

As águas residuárias de suinocultura são compostas por fezes, urina, água desperdiçada pelos bebedouros e de higienização, resíduos de ração, pêlos, poeira e outros materiais decorrentes do processo criatório (SUÍNO, 2013). Os dejetos da atividade suinícola possuem altas concentrações de matéria orgânica e também de nutrientes, como o nitrogênio, fósforo, potássio, cobre e zinco (DUDA, 2010).

Na Tabela 1, estão apresentados valores de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST) e concentração de nitrogênio, fósforo total, potássio, cobre e zinco, observados por vários autores, em águas residuárias sem tratamento, para dejetos de suínos em fase de terminação manejados em lâmina de água, em que é possível verificar a variação dos valores para esse tipo de manejo dos animais.

**TABELA 1.** Valores mínimos e máximos de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST), nitrogênio total Kjeldahl (NK), fósforo total (P), K, Cu e Zn observados por vários autores em águas residuárias da suinocultura em fase de terminação, manejados em lâmina de água.

| Autores           | Atributos (mg L <sup>-1</sup> ) |             |            |         |         |          |           |
|-------------------|---------------------------------|-------------|------------|---------|---------|----------|-----------|
|                   | DQO                             | SST         | NK         | P       | K       | Cu       | Zn        |
| Abreu Neto (2007) | 21123-28770                     | 10436-13001 | 602,4-1156 | 305-781 | 66-206  | 1,5-11,4 | 10,2-18,4 |
| Santana (2008)    | 10851-21478                     | 5275-11511  | 517-910    | 260-616 | 296-412 | 1,8-2,4  | 4,0-5,6   |
| Duda (2010)       | 12622-26030                     | 6850-15774  | 657-1028   | 361-673 | 81-195  | 0,6-2,4  | 5,4-21,5  |
| Cangani (2011)    | 15679-22400                     | 9592-13796  | 611-728    | 429-731 | 278-419 | 1,7-2,5  | 5,1-8,3   |
| Santos (2011)     | 20324-28936                     | 10708-17047 | 592-851    | 635-902 | 174-342 | 1,9-2,6  | 3,6-10,8  |
| Urbinati (2011)   | 20755-22104                     | 11693-13159 | 733-1166   | 478-887 | 83-131  | 2,8-3,4  | 8,7-13,5  |

Também como parte integrante destes dejetos tem-se o grande número de patógenos que representam um risco para saúde humana. Segundo Ziemer et al. (2010) estes patógenos são: (a) Bactérias: *Bacillus anthracis*, *Brucella* spp., *Chlamydia* spp., *Leptospira* spp., *Mycobacterium* spp., *Salmonella* spp, *Escherichia*

*coli*, *Campylobacter* spp, *Yersinia* spp e *Listeria monocytogenes*; (b) vírus: hepatite E, calicivírus entérico, Rotavírus; (c) Parasitos: *Ascaris* spp, *Cryptosporidium* spp, *Giardia* spp.

Portanto, o lançamento de águas residuárias de suínos não tratadas polui as águas superficiais e subterrâneas, e também os solos, além de causar desconforto ambiental, por conta da emissão de maus odores e da proliferação descontrolada de insetos (ROMEIRO; MAIA; JUSTO, 2011). Também se constitui risco potencial para o aparecimento ou recrudescimento de doenças (verminoses, hepatite, gastroenterites, entre outras) (OLIVEIRA, 2004).

### **2.1.2 Água residuária do despulpamento de frutos do cafeeiro**

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2013), a safra de 2013 de café no Brasil foi de 49,1 milhões de sacas de 60 quilos do produto beneficiado. A cafeicultura é sem dúvida, de notória importância e expressividade para a economia do país. Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de café, responsável por 35% da produção global.

O processamento do fruto do cafeeiro pode ser feito de duas formas, por via seca ou via úmida. O café processado por via seca utiliza água apenas nos lavadores para separação de impurezas, contribuindo com uma pequena porcentagem na geração de efluentes. No despulpamento por via úmida a água é utilizada no processo de lavagem, separação e retirada da casca (exocarpo) e da mucilagem (mesocarpo), ou seja, é gerada uma grande quantidade de efluente líquido de elevada carga poluidora, sendo 4 litros de água residuária por litro de café lavado (LO MÔNACO et al., 2002).

De acordo com Bruno (2011a), para o correto tratamento da água residuária da cafeicultura, com custos razoáveis, a quantidade de água limpa consumida no processo deve ser minimizada. Com isso, muitos produtores têm feito a recirculação da água de lavagem de despulpa dos frutos do cafeeiro, o que faz reduzir o consumo para aproximadamente 1 litro de água para cada litro de fruto processado. Entretanto no processo com recirculação da água ocorre um expressivo aumento da

concentração de material suspenso e em solução, podendo comprometer a qualidade final do produto (LO MÔNACO et al., 2002).

O processo de lavagem e de despulpagem do café por via úmida reduz os gastos de energia durante a secagem e melhora a qualidade da bebida, agregando valor ao mesmo. Entretanto, a água residuária desse processo é rica em compostos orgânicos e inorgânicos (CAMPOS; PRADO; PEREIRA, 2010).

Na Tabela 2 são apresentadas algumas características físicas e físico-químicas das águas residuárias provenientes da lavagem, descascamento e despulpamento dos frutos do cafeeiro.

**TABELA 2.** Valores mínimos e máximos de pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST), nitrogênio total (NT), fósforo total (P) e fenóis totais (FT) observados por vários autores em águas residuárias de do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida.

| Autores                        | pH      | Atributos (mg L <sup>-1</sup> ) |           |             |            |            |
|--------------------------------|---------|---------------------------------|-----------|-------------|------------|------------|
|                                |         | DQO                             | SST       | NT          | P          | FT         |
| Prado e Campos (2008)          | 4,5-7,8 | 235-7064                        | -         | 15,3-35,5   | 38,0-351,2 | 29,8-387,5 |
| Bruno e Oliveira (2008)        | 4,2     | 15439-23041                     | 2978-3590 | 350,0-438,6 | 13,4-16,5  | 80-97      |
| Selvamurugan et al. (2010)     | 3,8-4,1 | 6420-8480                       | 2390-2820 | 125,8-173,2 | 4,4-6,8    | -          |
| Campos; Prado e Pereira (2010) | 4,1-5,2 | 11796-20367                     | 1090-6720 | 99,9        | 66,3-789,5 | 519-1284   |
| Bruno (2011a)                  | 4,3     | 13891-28602                     | 2608-4997 | 331,7-490,9 | 14,8-25,0  | 47,8-186,5 |
| Bruno (2011b)                  | 3,9-4,3 | 13198-16002                     | 1215-1579 | 221-232     | 15,5-19,0  | 97,4-105,2 |

Portanto, o despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida é considerado uma atividade agroindustrial que vem se destacando no consumo de água e na geração de resíduos sólidos e líquidos de alta carga poluidora e tóxica (BRUNO, 2011a).

Segundo Zambrano e Isaza (1998), esse efluente contém alta quantidade de sólidos sedimentáveis, açúcares (frutose, glicose e galactose), proteínas, polifenóis (ácidos clorogênico e caféico, taninos e cafeína) e pequenas quantidades de corantes naturais (antocianinas). Os fenóis são tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, podem inibir atividades biológicas de micro-organismos e de

organismos vegetais e animais, e em excesso, podem interferir nos processos biológicos de tratamento (CAMPOS; PRADO; PEREIRA, 2010).

As águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro ao serem lançadas nos cursos d'água formam zonas anóxicas, onde ocorre sua estabilização anaeróbia, resultando como produto final o ácido sulfídrico, o qual possui odor desagradável, que afeta as populações ribeirinhas (PINTO, 2001).

Quando lançadas inadequadamente no solo, os impactos que as águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro causam são a contaminação do lençol freático, salinização e desequilíbrio químico do solo (LO MÔNACO et al., 2009).

### **2.1.3 Vinhaça**

O Brasil, juntamente com a Índia, é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Na safra 2013/14 foram moídas 652 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, com aumento de 10,7% em relação à safra anterior, ou seja, uma quantidade de 64,89 milhões de toneladas adicionais do produto (CONAB, 2014).

A vinhaça, também conhecida como vinhoto, restilo, garapão ou calda, é resíduo final da fabricação do etanol por via fermentativa. Sendo que para um litro de etanol são gerados em média de 8 a 15 litros de efluente (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009).

A vinhaça apresenta composição variável em função da natureza e composição do mosto, das condições de processamento quanto à eficiência e insumos adicionados. De acordo com Cortez; Freire e Rosillo-Calle (1998), as principais características da vinhaça do processo de obtenção de etanol a partir do melaço, do caldo e da mistura, estão as apresentadas na Tabela 3.

Por constituir-se em matéria rica em nitrogênio, e em especial em potássio, a vinhaça vem sendo largamente empregada como fertilizante nas próprias lavouras de cana-de-açúcar. Além da economia de fertilizantes comerciais, a fertirrigação com vinhaça traz benefícios hídricos e eleva a produtividade agrícola (LAIME et al., 2011).

**TABELA 3.** Características da vinhaça da cana-de-açúcar.

| Parâmetros                               | Tipos de vinhaça |               |             |
|------------------------------------------|------------------|---------------|-------------|
|                                          | Melaço           | Caldo         | Mistura     |
| pH                                       | 4,2 – 5,0        | 3,7 – 4,6     | 4,4 – 4,6   |
| DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) | 65000            | 15000 – 33000 | 45000       |
| Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )     | 81500            | 23700         | 52700       |
| Nitrogênio (mg L <sup>-1</sup> )         | 450 – 1600       | 150 – 700     | 480 – 710   |
| Potássio (mg L <sup>-1</sup> )           | 3740 – 7830      | 1200 – 2100   | 3340 – 4600 |
| Fósforo (mg L <sup>-1</sup> )            | 100 – 290        | 10 – 210      | 9 – 200     |
| Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )             | 450 – 5180       | 130 – 1540    | 1330 – 4570 |
| Magnésio (mg L <sup>-1</sup> )           | 420 – 1520       | 200 – 490     | 580 – 700   |

Fonte: Cortez; Freire e Rosillo-Calle, (1998).

Porém, existem limitações nessa prática como a viabilidade econômica do transporte e o risco de saturação, percolação e arraste do solo, sendo desconhecidos os efeitos em longo prazo.

A vinhaça é rica em matéria orgânica e tem baixo pH, sua disposição no solo quando efetuada de forma inadequada poderá ocasionar a salinização do solo e contaminação de aquíferos subterrâneos quando aplicado em altas taxas (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009).

Segundo Wilkie; Riedesel e Owens (2000), outras características importantes da vinhaça que causam impacto ambiental negativo são: a cor, devido à formação de melanoidinas, presença de metais pesados e poluentes orgânicos (clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno), caramelos de açúcares superaquecidos e furfurais de resíduos da hidrólise. A maioria destes compostos, quando presentes em elevadas concentrações pode inibir a fermentação microbiana no rúmen de animais, assim como os micro-organismos do tratamento biológico da vinhaça.

## 2.2 Tratamento anaeróbio de águas residuárias de atividades agropecuárias

De acordo com Vazoller (2001), a utilização de processos anaeróbios para o tratamento de resíduos possui várias vantagens sobre os processos aeróbios, tais como a baixa produção de lodo, poucos requerimentos nutricionais para fermentação, baixo ou nenhum gasto de energia, aplicação de elevadas cargas orgânicas, recuperação potencial de energia na forma de metano (biogás), degradação de certos compostos tóxicos, tais como os halogenados, recalcitrantes à

degradação aeróbia, e habilidade em preservar a atividade do lodo por longos períodos sob ausência de alimentação.

A digestão anaeróbia é um processo biológico, realizado por diversas populações de micro-organismos, que ocorre na ausência de oxigênio livre. Nesse processo, os micro-organismos convertem compostos orgânicos complexos de alto peso molecular (carboidratos, proteínas e lipídeos) em metano, dióxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio (biogás). O biogás pode ser utilizado como combustível devido às elevadas concentrações de metano, geralmente na faixa de 55% a 70%. O efluente líquido final do processo integra a parcela da matéria orgânica não convertida em forma solúvel e estável, podendo ser empregado como fertilizante (CAMPOS, 1999).

O processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em quatro etapas sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Os sistemas de tratamento anaeróbio de “alta taxa”, cujo uso já se encontra consolidado para águas residuárias de origem doméstica e da indústria alimentícia, são estudados como a possível solução para o tratamento de águas residuárias de atividades agropecuárias, que se constituem em grande problema ambiental.

Esses sistemas de alta taxa caracterizam-se pela capacidade de reter grandes quantidades de biomassa, de elevada atividade, mesmo com a aplicação de baixos TDH. Assim, consegue-se manter um elevado tempo de retenção celular, mesmo com aplicação de elevadas cargas hidráulicas e orgânicas no reator anaeróbio. Como resultado tem-se a obtenção de reatores compactos, com volumes inferiores aos digestores anaeróbios convencionais, mantendo-se, no entanto, o elevado grau de estabilização da matéria orgânica (CHERNICHARO, 1997).

Dentre os reatores de alta taxa, merecem destaque os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), cujos resultados positivos têm sido demonstrados em diversos experimentos.

Campos et al. (2005) trataram águas residuárias de suinocultura em reator UASB com COV de  $1,42 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$  em escala laboratorial (11,7 L), obtiveram eficiências de remoção médias de  $\text{DQO}_{\text{total}}$  e ST de 84 e 58%, respectivamente. O funcionamento do reator foi estável, com boas condições de

tamponamento, retenção e digestibilidade de sólidos, demonstrando que os parâmetros de operação adotados permitiram o bom desempenho do sistema.

O desempenho de reator UASB em escala laboratorial (11,7 L) tratando águas residuárias de suinocultura variando a COV de 1 a 5 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> com TDH de 55 e 15 h foi avaliado por Campos et al. (2006). Os autores verificaram eficiências de remoção médias de DQO<sub>total</sub> e ST de 89 e 57%, respectivamente.

Song; Shin e Hwang (2010) estudaram um reator UASB em escala piloto (35 m<sup>3</sup>) tratando água residuária da suinocultura com COV variando de 1,3 a 5,8 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> com TDH de 7,0 a 3,5 dias e obtiveram eficiências de remoção de DQO de 74,0 a 78,7%. As concentrações de DQO e ácidos voláteis totais (AVT) no efluente demonstraram eficiência na remoção orgânica e estabilidade no funcionamento do reator.

No tratamento de águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida, Selvamurugan; Doraisamy e Maheswari (2010) operaram um reator anaeróbico de fluxo ascendente híbrido (19,25 L), com COV de 7,01 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> e TDH de 24 h, obtiveram eficiência de remoção de 70% para DQO total.

Em estudo utilizando sistema de tratamento de águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro composto por um tanque de acidificação e equalização (TAE) e um reator UASB em escala de bancada com TDH entre 8 a 69,7 h e COV entre 0,14 a 20,29 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>, Campos; Prado e Pereira (2010) obtiveram eficiência média de remoção de DQO de 82%.

Na operação de três reatores anaeróbios de leito fixo e com escoamento ascendente (139,5 L), contendo meio suporte para a imobilização da biomassa escoria de alto forno, espuma de poliuretano e brita, no tratamento de águas residuárias do processamento de frutos do cafeeiro, Fia et al. (2012) obtiveram remoção máxima de DQO de 80% com TDH de 1,3 dias com COV de 4,41 g DQO (L d)<sup>-1</sup> no reator, contendo como meio suporte espuma de poliuretano.

Chamy et al. (2007) estudaram o desempenho de reatores UASB no tratamento da vinhaça. Os autores utilizaram um reator em escala de bancada (5L), piloto (60 m<sup>3</sup>) e real (300 m<sup>3</sup>) com COV variando de 0,5 a 20 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> e obtiveram eficiência média de remoção de DQO superiores a 90%. Resultados demonstraram, tanto em laboratório quanto em escala real, que o tratamento

anaeróbio da vinhaça é adequado, e o efluente tratado pode ser re-utilizado na irrigação, reduzindo assim o uso de fertilizantes.

Durante a partida de um reator UASB em escala de bancada, com volume de 16,75 L, tratando vinhaça com COV de 11,75 g DQO (L d)<sup>-1</sup> e TDH de 10 dias, Selvamurugan et al. (2012) obtiveram valores de remoção de DQO e SST de 72,98 e 66,23% respectivamente.

### **2.3 Sistemas de tratamento anaeróbio em série**

A utilização de reatores anaeróbios em dois estágios ou em série no tratamento de águas residuárias, por exemplo, UASB, pode levar ao aumento da eficiência da remoção da matéria orgânica e ao aperfeiçoamento de projetos, uma vez que o sistema pode ser executado com baixos tempos de detenção hidráulica (TDH), resultando em unidades de tratamento compactas, de fácil operação e de baixo custo (DUDA, 2010).

A vantagem do uso do processo anaeróbio em série é a acomodação das variações das cargas orgânicas do afluente no primeiro reator, permitindo a aplicação de cargas constantes no segundo reator (BOUALLAGUI et al., 2004).

Ao estudarem a influência do tempo de detenção hidráulico (TDH) na atividade microbiana usando um reator UASB e dois reatores UASB em série tratando água residuária sintética de frutas rica em carboidrato, Diamantis e Aivasidis (2007), observaram que para uma remoção de 90% de DQO foi necessário um TDH de 9 a 10 h para o tratamento em um estágio enquanto que para o sistema em dois estágios foi necessário 4 a 5 h. Os autores concluíram que o volume dos reatores em dois estágios pode ser reduzido em 40 a 50% se comparado com o de um estágio.

Pereira (2003) avaliou sistema de tratamento anaeróbio consistindo de dois reatores UASB de bancada (volumes de 39 e 10,5 L), instalados em série e alimentados com águas residuárias de suinocultura. O primeiro reator foi operado com TDH de 62 a 16 horas e o segundo reator com TDH de 16 a 4 horas. Para COV de 4,55 e 2,55 g DQO (L reator d)<sup>-1</sup> no primeiro e segundo reatores, respectivamente, pôde-se obter eficiências de remoção de DQO<sub>total</sub> e SST acima

de 90%. Para COV de 18,65 e 21,03 g DQO (L reator d)<sup>-1</sup> no primeiro e segundo reatores, as eficiências de remoção de DQOtotal e SST foram acima de 70%. A eficiência média de remoção de DQOtotal do sistema variou de 79 a 95% e SST de 73 a 94%. As produções volumétricas médias de metano foram de 0,45 a 1,8 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> e de 0,15 a 0,5 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> para o primeiro e segundo reatores, respectivamente.

Santana e Oliveira (2005) avaliaram o desempenho do sistema de tratamento compostos por dois reatores UASB em escala piloto (volumes de 908 e 188 L), instalados em série, tratando águas residuárias de suinocultura com concentrações submetidos à TDH de 62,3 e 31,1 h no primeiro reator e de 12,9 e 6,5 h no segundo reator, com COV na faixa de 3,4 a 14,4 g DQO (L reator d)<sup>-1</sup> no reator 1 e de 2,25 a 18,7 g DQO (L reator d)<sup>-1</sup> no reator 2. As eficiências médias de remoção de DQOtotal variaram de 74 a 90% no reator 1 e de 34 a 45% para o reator 2, resultando em valores médios de 87 e 93% para o sistema. Verificou-se ainda, uma eficiência média de remoção de SST de 86 a 88% para o sistema de tratamento e produções volumétricas de metano que variaram de 0,594 a 1,130 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> para o reator 1 e de 0,144 a 0,513 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> para o reator 2.

Com o mesmo sistema de tratamento utilizado pelos autores anteriores, porém com TDH de 48, 24 e 16 h no primeiro reator e de 9,9; 5,0 e 3,3 h no segundo reator, com COV na faixa de 5,5 a 40,1 g DQO (L reator d)<sup>-1</sup> no reator 1, Urbinati; Duda e Oliveira (2013) obtiveram eficiências médias de remoção de DQOtotal e SST no conjunto de reatores UASB de 76,4 a 96,1%, com produções volumétricas de metano que variaram de 0,295 a 0,721 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup>. Os autores concluíram que as COV aplicadas não foram limitantes para a obtenção de altas eficiências de remoção de DQOtotal e SST e produção de metano.

Utilizando reator UASB seguido de filtro anaeróbio de fluxo ascendente, com volumes de 300 e 190 L, respectivamente, instalados em série, tratando água residuária da suinocultura, com TDH de 12 e 24 horas e COV de 12,4 a 26,3 g DQOtotal(L d)<sup>-1</sup> no R1, Duda e Oliveira (2011) observaram eficiências de remoção de DQOtotal e SST, respectivamente, de 91 a 95% no R1 e de 64 e 79% no R2.

Bruno (2011a) avaliou o desempenho de reatores UASB, em dois estágios, em escala de bancada (20 e 10 L), alimentados com água residuária do

beneficiamento de café por via úmida submetidos à COV de 2,26 a 6,85 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> e TDH de 3,1 a 6,2 dias no primeiro reator. As eficiências médias de remoção de DQO<sub>total</sub> e SST no sistema com reatores UASB variaram de 88 a 95% e de 84 a 86%, respectivamente, com produção volumétrica de metano variando de 0,260 a 0,322 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup>.

No tratamento de águas residuárias do despulpamento manual de frutos do cafeeiro, Bruno (2011b) operando reatores anaeróbios horizontais com volume de 1,2 L cada, em série, um de manta de lodo (R1) e dois reatores anaeróbios de leito fixo, e utilizando como meio suporte o bambu (R2) e a fibra de coco (R3), TDH de 90 h e COV variando de 8,9 a 25,0 g DQO (L d)<sup>-1</sup>, obteve eficiências de remoção de DQO total no sistema variando de 43 a 97%.

Blonskaja; Menert e Vilu (2003) trataram água residuária de destilaria utilizando um sistema em dois estágios, composto de filtro anaeróbio seguido de um reator UASB, com variação de COV de 2,5 a 5,1 g DQO (L reator d)<sup>-1</sup>, TDH de 10 a 19 dias e no primeiro reator. No segundo reator foram aplicadas COV de 0,6 a 2,5 g DQO (L reator d)<sup>-1</sup>, variando-se o TDH de 20 a 39 dias. Os autores obtiveram eficiências de remoção de DQO de 54% e 93% para o primeiro e o segundo reatores, respectivamente.

Com base nestes resultados, é possível observar o potencial da utilização de sistema de tratamento anaeróbio em série, no tratamento de águas residuárias de atividades agropecuárias.

## **2.4 Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbio em série**

O hidrogênio é considerado um dos combustíveis do futuro, pois possui eficiência elevada de conversão, é reciclável e não poluente. Dentre as formas de produção, o processo de produção biológica via fermentação anaeróbia é ambientalmente correto pois possibilita a produção de hidrogênio a partir de efluentes agropecuários e industriais. Combinado com o tratamento de águas residuárias, este processo é capaz de resolver dois problemas: a redução da poluição de resíduos e a geração de um combustível alternativo limpo (MOHAN; MOHANAKRISHNA; SARMA, 2008).

Atualmente, há crescente preocupação no desenvolvimento de processos práticos e eficientes na geração de hidrogênio. Para aumentar a produção de hidrogênio e limitar a acumulação de ácido graxos voláteis, existem algumas técnicas que podem ser aplicadas no inóculo para inativar os micro-organismos metanogênicos consumidores de hidrogênio, entre as técnicas cita-se: o tratamento térmico, tratamento ácido, tratamento alcalino, tratamento com ultrassom entre outros (MOHAN; BABU; SARMA, 2008).

Além disso, a produção de hidrogênio é influenciada pelos parâmetros operacionais como o pH, tempo de detenção hidráulica (TDH), concentração de substrato e temperatura (SHARMA; LI, 2009; ZHU et al., 2009; WU et al., 2009).

Reatores UASB, reatores de agitação contínua (CSTR), reatores de leito fixo e reatores de leito fluidizado favorecem a imobilização de células anaeróbias produtoras de hidrogênio, uma vez que são tecnologias baseadas principalmente na granulação e formação de biofilme (CAMILLI; PEDRONI, 2005; GAVALA; SKIADAS; AHRING, 2006; ZHANG et al., 2008). Os autores observaram elevadas velocidades de produção nestes sistemas como consequência da grande concentração de biomassa.

Camilli e Pedroni (2005) compararam o desempenho dos reatores: UASB, CSTR e reator de leito fixo para a produção de hidrogênio utilizando meio sintético (amido e xilose). Os autores observaram que o reator UASB apresentou a maior taxa de produtividade ( $4,76 \text{ mmol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ) e foi mais estável com a aplicação da maior carga orgânica ( $33,82 \text{ gDQO (L d)}^{-1}$ ), no menor TDH aplicado (6,7 horas).

Resultados similares foram encontrados por Gavala; Skiadas e Ahring (2006) que compararam o desempenho entre o CSTR e o UASB utilizando glicose como meio sintético. Concluíram que o UASB foi mais estável do que o CSTR nos TDH testados (12, 6 e 2 horas), quanto à produção de hidrogênio, pH, consumo de glicose e subprodutos microbianos. Além disso, a taxa de produção de hidrogênio no UASB foi significativamente maior se comparado com o CSTR ( $19,05$  e  $8,42 \text{ mmol H}_2 (\text{h L})^{-1}$ ), respectivamente no TDH de 2 horas.

A maior parte dos trabalhos envolvidos na produção biológica de hidrogênio tem focado na utilização de substratos sintéticos. Porém, recentemente alguns

pesquisadores têm estudado a produção de hidrogênio a partir de águas residuárias (JUNG; KIM; SHIN, 2010).

Wu et al. (2009) utilizaram um reator anaeróbio sequencial em batelada e como substrato esterco líquido de suínos suplementado com glicose ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ). Os autores observaram que a concentração de hidrogênio no biogás foi de 39 a 44% para os tempos de reação de 8 a 20 horas e não foi observada produção significativa de metano durante o experimento. A maior taxa de produção de hidrogênio obtida foi de  $0,15 \text{ L H}_2 (\text{L h})^{-1}$  para o tempo de reação de 8 horas.

Também utilizando esterco líquido de suínos suplementado com glicose ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ), Zhu et al. (2009) obtiveram a maior produção de biogás ( $21,4$  a  $38,3 \text{ L d}^{-1}$ ) e concentração de hidrogênio no biogás (35,8 a 37,6%) no TDH de 16 horas com pH 5,0.

Fernandes (2008), utilizando reatores em batelada em escala de bancada, avaliou a viabilidade de produzir hidrogênio a partir de diferentes águas residuárias (sacarose, esgoto doméstico, vinhaça e glicerina com  $250 \text{ mgDQO L}^{-1}$  cada um). Os resultados obtidos indicaram que todos os efluentes apresentaram conversão de matéria orgânica em hidrogênio, sendo que a máxima atividade específica e a maior produção volumétrica de hidrogênio foram no reator contendo vinhaça ( $3,08 \text{ mmol H}_2 \text{ g de SSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $579 \text{ mL H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}$  respectivamente). Através da análise de biologia molecular foi observada baixa diversidade microbiana sendo que as espécies encontradas foram *Klebsiella sp.* e *Bacteroides sp.* ambas associadas com a produção de hidrogênio.

A baixa eficiência da conversão do substrato em hidrogênio é um dos problemas encontrados no processo fermentativo e a maioria da fração orgânica permanece como produto solúvel da fermentação (MOHAN; BABU; SARMA, 2008; WANG et al., 2009). Geralmente o rendimento de hidrogênio varia de 1 a 2 mol de  $\text{H}_2$  por mol de glicose, e 80 a 90% da demanda química de oxigênio (DQO) permanece na água residuária na forma de vários ácidos graxos voláteis e solventes, tais como ácido acético, butírico, propiônico e etanol (LOGAN, 2004). Mesmo em condições ótimas, 60 a 70% da matéria orgânica permanece na solução (MOHAN; MOHANAKRISHNA; SARMA, 2008).

De acordo com Logan (2004), não há uma rota bioquímica que ocorra naturalmente que alcance 60 a 80% de eficiência na conversão. O autor sugere uma alternativa para aproveitar o substrato remanescente. Uma forma de utilizar/recuperar essa matéria orgânica na produção de energia é produzir metano.

A digestão anaeróbia em duas fases, na qual produz ácidos orgânicos, hidrogênio e gás carbono na primeira fase, e metano e gás carbono na segunda fase, tem sido estudada como melhor método para resolver estas questões (MOHAN; MOHANAKRISHNA; SARMA, 2008; WANG et al., 2009).

O metano produz menos poluentes atmosféricos e dióxido de carbono do que outros hidrocarbonetos (BAUER; FOREST, 2001). Quando combinado com hidrogênio tem sido demonstrado melhor desempenho, maior operacionalidade e redução na emissão de poluentes (SARLI; BENEDETTO, 2007).

Porpatham; Ramesh e Nagalingam (2007) relataram que a adição de 10% de hidrogênio no biogás (metano e dióxido de carbono) aumenta o desempenho do motor e reduz emissões de gases de efeito estufa.

Wang et al. (2009) investigaram a produção de metano e hidrogênio a partir de esterco de suíno (DQO de 52,0 mg g<sup>-1</sup>) utilizando um reator anaeróbio em duas fases. Na primeira fase da fermentação, a taxa de remoção de DQO foi de apenas 14,0 a 16,2%, sendo que no final alcançou 92,5% de remoção. A maior taxa de produção de hidrogênio e de metano foi de 36,6 e 201,7 mL (g ST<sub>adicionado</sub>)<sup>-1</sup> respectivamente.

Trevisan e Monteggia (2009) utilizando reatores sequenciais em batelada tratando efluente líquido da suinocultura obtiveram concentrações de hidrogênio de 7 a 9% no reator acidogênico (TDH de 26 horas) e de 65 a 70% de metano no reator metanogênico (TDH de 60 horas). O sistema apresentou eficiência na faixa de 60 e 69% na remoção da matéria orgânica com DQO inicial variando de 7945,95 a 9257,14 mg L<sup>-1</sup>.

De acordo com Mohan; Mohanakrishna e Sarma (2008), a digestão anaeróbia em duas fases parece ser uma abordagem promissora para a geração sustentável de hidrogênio e metano sustentáveis utilizando águas residuárias como substrato.

### 3. REFERÊNCIAS

ABREU NETO, M. S. **Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator anaeróbico compartimentado seguido de reator UASB**. 2007. 192 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2007.

ANUALPEC: Anuário da Pecuária Brasileira. São Paulo: Instituto FNP, 2012. p. 300-301.

BAUER, C. G.; FOREST, T. W. Effect of hydrogen addition on performance of methanefueled vehicles. Part I: effect on S.I. engine performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p.55–70, 2001.

BLONSKAJA, V.; MENERT, A.; VILU, R. Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste. **Advances Environmental Research**, v.7, p.671-678, 2003.

BOUALLAGUI, H.; TORRIJOS, M.; GODON, J. J.; MOLETTA, R. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetables wastes: bioreactors performance. **Biochemical Engineering Journal**, v.39, n.21, p.193-7, 2004.

BRUNO M.; OLIVEIRA R. A. de. Tratamento de anaeróbico de águas residuárias do beneficiamento do café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Revista Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.28, n.2, p.364-377, 2008.

BRUNO, M. **Reatores UASB em dois estágios seguidos de lodos ativados em batelada para o tratamento de águas residuárias do beneficiamento do café por via úmida**. 2011. 176 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Agropecuária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011a.

BRUNO, N. M. N. **Desempenho de reatores anaeróbios horizontais com manta de lodo e de leito fixo, em série, tratando águas residuárias do beneficiamento do café por via úmida**. 2011. 172 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011b.

CAMILLI, M.; PEDRONI, P. M. Comparison of the performance of three different reactors for BioHydrogen production via dark anaerobic fermentations. **Proceedings**

**International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005**, Istanbul, Turkey, 13-15 July, 2005.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 435 p., 1999.

CAMPOS, C. M. M. MOCHIZUKI, E.T.; DAMASCENO, L.H.S.; BOTELHO, C.G. Avaliação do potencial de produção de biogás e da eficiência de tratamento do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) alimentado com dejetos de suínos. **Ciência e Agrotecnologia**, v.29, n.4, p.848-856, 2005.

CAMPOS, C. M. M.; CARMO, F. R.; BOTELHO, C.G.; COSTA, C. C. Desenvolvimento e operação de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento dos efluentes da suinocultura em escala laboratorial. **Ciência e Agrotecnologia**, v.30, n.1, p.140-147, 2006.

CAMPOS, C. M. M., PRADO, M. A. C., PEREIRA, E. L. Caracterização físicoquímica, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, v. 26, n. 4, p. 514-524, 2010.

CANGANI, M. T. **Tratamento anaeróbio-aeróbio de águas residuárias de suinocultura e reuso na produção de milho para silagem**. 2011. 253 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011.

CHAMY, R.; PIZARRO, C.; VIVANCO, E.; SCHIAPPACASSE, M. C.; JEISON, D.; POIRRIER, P.; RUIZ-FILIPPI, G. Selected experiences in Chile for the application of UASB technology for vinasse treatment. **Water Science and Technology**, v.56, n.2, p.39-48, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. de. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Polytécnica LTDA, 1997. 246p.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira, Safra 2013/2014, segundo levantamento. Disponível em <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 10 jan de 2014.

CORTEZ, L.; FREIRE, W. J.; ROSILLO-CALLE, F. Biodigestion of vinasse in Brazil. **International Sugar Journal**, v. 100, n. 1196, p. 403-413, 1998.

DIAMANTIS V. I.; AIVASIDIS A. Comparison of single- and two-stage UASB reactors used for anaerobic treatment of synthetic fruit wastewater. **Enzyme and Microbial Technology**, v.42, p. 6-10, 2007.

DUDA, R. M. **Desempenho e atividade da microbiota de sistema anaeróbio em dois estágios com reatores de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) e de leito fixo (Filtro anaeróbio) seguidos de filtro biológico percolador para o pós-tratamento de águas residuárias de suinocultura**. 2010. 237 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Agropecuária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2010.

FERNANDES, B. S. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. 2008. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2008.

FIA, F. R. L.; MATOS A. T. de; BORGES A. C.; FIA R.; CECON, P. R. Treatment of wastewater from coffee bean processing in anaerobic fixed bed reactors with different support materials: performance and kinetic modeling. **Journal of Environmental Management**, v.108, p.14-21, 2012.

GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V.; AHRING, B. K. Biological hydrogen production in suspended and attached growth anaerobic reactor systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1164–1175, 2006.

HAANDEL, A. C. Van; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgotos. Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: UFPB, 1994. 232p.

IBGE. Fundação instituto brasileiro de geografia e estatística. Disponível em: <http://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 jan 2014.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Indicadores macroeconômicos. Disponível em: <[www.ipeadata.gov.br](http://www.ipeadata.gov.br)>. Acesso em: 10 jan 2014.

JUNG, K-W.; KIM, D-H.; SHIN, H-S. Continuous fermentative hydrogen production from coffee drink manufacturing wastewater by applying UASB reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.24, p.13370-13378, 2010.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5485-5489, 2009.

LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. S.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 5, n. 3, p.16-29, 2011.

LEITE, C. A. M.; SILVA, O. M. A demanda de cafés especiais. In: ZAMBOLIM, L. (ed.). **Café: produtividade, qualidade e sustentabilidade**. Viçosa, MG: UFV, 2000, p.50-74

LO MÔNACO, P. A.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, M. A.; JORDÃO, C. P. Eficiência de materiais orgânicos filtrantes no tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, v.10, n.1-4, p.40-47, 2002.

LO MÔNACO, P. A.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, H. E. P.; FERREIRA, P. A.; RAMOS, M. M. Características químicas do solo após a fertirrigação do cafeeiro com águas residuárias da lavagem e descascamento de seus frutos. **Irriga**, v.14, n.3, p.348-364, 2009.

LOGAN, B. E. Extracting hydrogen and electricity from renewable resources. **Environmental Science & Technology**, v.38, p.160–167, 2004.

MOHAN, S. V.; BABU, V. L.; SARMA, P. N. Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. **Bioresource Technology**, v.99, p.59–67, 2008.

MOHAN, S. V.; MOHANAKRISHNA G.; SARMA, P. N. Integration of acidogenic and methanogenic processes for simultaneous production of biohydrogen and methane from wastewater treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.2156-2166, 2008.

MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p.12–25, 2009.

OLIVEIRA, P. A. V. **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos**: manual de boas práticas / Coordenado por Paulo Armando Victória de

Oliveira - Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2004. 109p.; 29cm. Programa Nacional do Meio Ambiente – PNMA II.

PEREIRA, E. R. **Desempenho e caracterização microbiana do processo de dois estágios com Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura.** 2003. 103 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

PINTO, A. B. **Avaliação de gramíneas forrageiras com uso de águas residuárias da lavagem de frutos do cafeeiro em rampas de tratamento.** 2001. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

PORPATHAM, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.2057-2065, 2007.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M. Produção de biogás no tratamento dos líquidos do processamento de *Coffea arabica* L. em reator anaeróbio UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v.32, n.3, p.938-947, 2008.

ROMEIRO, A. R.; MAIA, A. G.; JUSTO, M. C. Uma proposta de gestão econômico-ecológica à agroindústria suinícola do oeste catarinense. **Revista de Política Agrícola**, Ano XX, n. 3, p. 108-119, 2011.

SANTANA, A. M. de. **Avaliação de sistema composto por reatores anaeróbios e aeróbio para tratamento de águas residuárias de suinocultura.** 2008. 284 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2008.

SANTANA, A. M. de; OLIVEIRA, R. A. de. Desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 25, n. 3, p. 817-830, 2005.

SANTOS, S. C. **Sistema de tratamento anaeróbio, aeróbio e anóxico para águas residuárias de suinocultura:** remoção de matéria orgânica, de nutrientes e de coliformes. 2011. 231 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) –

Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011.

SARLI, V.; BENEDETTO, A. Laminar burning velocity of hydrogen–methane/air premixed flames. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p.637–646, 2007.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI M. An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. **Ecological Engineering**, v.36, p.1686-1690, 2010.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M.; NANDAKUMAR, N. B. Comparative study on startup performance of UAHR and UASB reactors in anaerobic treatment of distillery spentwash. **International Journal of Environmental Research**, v. 6, n. 1, p.235-244, 2012.

SHARMA, Y.; LI, B. Optimizing hydrogen production from organic wastewater treatment in batch reactors through experimental and kinetic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.6171-6180, 2009.

SONG, M.; SHIN, S. G.; HWANG, S. Methanogenic population dynamics assessed by real-time quantitative PCR in sludge granule in upflow anaerobic sludge blanket treating swine wastewater. **Bioresource Technology**, v.101, p. 23-28, 2010.

SUINO. Estudo das fontes poluidoras em uma granja produtora de suínos. Disponível em: <<http://www.suino.com.br/MeioambienteNoticia.aspx?codigoNot=11681>>. Acesso em: 18.out13.

TREVISAN, V.; MONTEGGIA, L. O. Produção de biogás a partir de efluente da suinocultura utilizando digestão anaeróbia em dois estágios. **Anais I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais- SIGERA**, Florianópolis-SC, 2009.

URBINATI, E. **Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reatores UASB e em batelada com fase aeróbia, em série, e reuso na produção de milho e sorgo**. 2011. 291 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011.

URBINATI, E.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. de. Performance of UASB reactors in two stages under different HTR and OLR treating residual waters of swine farming. **Engenharia Agrícola**, v.33, n.2, p.367-378, 2013.

VAZOLLER, R. F. Biodiversidade: perspectivas e oportunidades tecnológicas. Microbiologia e Saneamento Ambiental. USP. São Paulo. 2001.

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

ZAMBRANO, F.D.A.; ISAZA, H.J.D. Demanda química de oxígeno e nitrógeno total de los subproductos del proceso tradicional de beneficio húmedo del café. **Revista del Centro Nacional de Investigaciones de Café** - Cenicafé, Chinchiná, v.49 n.4, p.279-289, 1998.

ZHANG, Z-P.; SHOW, K-Y.; TAY, J-H.; LIANG, D.T.; LEE, D-J. Enhanced Continuous Biohydrogen Production by Immobilized Anaerobic Microflora. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 87–92, 2008.

ZHU, J.; LI, Y.; WU, X.; MILLER, C.; CHEN, P.; RUAN, R. Swine manure fermentation for hydrogen production. **Bioresource Technology**, v.100, p.5472-5477, 2009.

ZIEMER, C. J.; BONNER, J. M.; COLE, D.; VINJÉ, J.; CONSTANTINI, G.; GOYAL, S.; GRAMER, M.; MACKIE, R.; MENG, X. J.; MYERS, G.; SAIF, L. J. Fate and transport of zoonotic, bacterial, viral, and parasitic pathogens during swine manure treatment, storage, and land application. **Journal of Animal Science**, n.88, p.E84–E94, 2010.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; MENG, L.; WANG, J.; ZHANG, W. Hydrogen–methane production from swine manure: effect of pretreatment and VFAs accumulation on gas yield. **Biomass and Bioenergy**, v.33, p.1131-1138, 2009.

WU, X.; ZHU, J.; DONG, C.; MILLER, C.; LI, Y.; WANG, L.; YAO, W. Continuous biohydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose using an anaerobic sequencing batch reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.6636-6645, 2009.

## **CAPÍTULO 2 – DESEMPENHO DE REATORES UASB EM SÉRIE, TRATANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA COM OCORRÊNCIAS DE CHOQUES DE CARGA ORGÂNICA**

**RESUMO** – Neste trabalho foi avaliado o desempenho de um sistema de tratamento anaeróbio com ocorrências de choques de cargas orgânica, alimentados com águas residuárias de suinocultura. O sistema era composto por dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) com volumes de 20 e 40 L, para o R1 e R2, respectivamente, instalados em série, em escala de bancada. Os tempos de detenção hidráulico (TDH) aplicados nos reatores UASB foram de 36, 24 e 12 h, e as cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas no primeiro reator (R1) variaram de 19,0 a 95,2 g DQO total (L d)<sup>-1</sup>. As eficiências médias de remoção de DQO total e sólidos suspensos totais (SST) no sistema de tratamento foram, respectivamente, de 70 a 88% e de 75 a 91%; com conversão de DQO removida a metano de 11 a 69% nos reatores UASB. O aumento da COV e diminuição do TDH não foram limitantes para a obtenção de altas eficiências de remoção DQO e SST.

**Palavras-chave:** cargas de choque, carga orgânica volumétrica, eficiência de remoção, metano

## **PERFORMANCE OF UASB REACTORS IN SERIES, TREATING SWINE WASTEWATER WITH THE OCCURRENCE OF ORGANIC LOAD SHOCKS**

**ABSTRACT** – In this study, we evaluated the performance of an anaerobic treatment systems with the occurrence of organic shock loads, fed with swine wastewater was evaluated. The system consisted of two up-flow anaerobic blanket reactors (UASB), in series, with volumes of 20 and 40 L for R1 and R2, respectively. The hydraulic retention times (HRT) applied in the UASB reactors were 36, 24 and 12 h, and the organic loading rate (OLR) applied in the first reactor (R1) ranged from 19.0 to 95.2 g total COD (L d)<sup>-1</sup>. The average removal efficiencies of total COD and total suspended solids (TSS) were, respectively, 70 to 88% and 75 to 91%; with conversion rate from COD to methane of 11 to 69%. The OLR increase and HRT decrease were not limiting to obtain high removal efficiencies of COD and TSS.

**Keywords:** shock loads, organic loading rate, removal efficiencies, methane

## INTRODUÇÃO

A agropecuária desempenha papel de grande importância no cenário da economia nacional, porém os resíduos gerados nessa atividade como as águas residuárias de suinocultura, têm causado sérios problemas de poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas. A disposição final sem tratamento prévio pode contribuir para a diminuição da qualidade ambiental.

Com um rebanho de aproximadamente 39,3 milhões de suínos (IBGE, 2013), a suinocultura é uma das atividades mais importantes do complexo agropecuário brasileiro. Porém, as águas residuárias dessa atividade tem potencial para impactar o ar, o solo e os recursos hídricos pois contém grande concentração de sólidos suspensos, DQO, nitrogênio e fósforo (KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009).

O tratamento anaeróbio é uma das melhores alternativas para subprodutos altamente poluidores, como águas residuárias de suinocultura. O metano e o efluente estabilizado produzidos durante o tratamento anaeróbio podem ser utilizados como combustível e fertilizante, respectivamente (SONG; SHIN; HWANG, 2010).

A utilização de sistemas de tratamento anaeróbio em série pode melhorar a estabilidade, facilitar a operação, possibilitar a redução do volume dos reatores. A vantagem do uso de reatores anaeróbios em série é a acomodação no reator do primeiro estágio das variações das cargas orgânicas do afluente, permitindo a aplicação de cargas constantes no segundo reator (BOUALLAGUI et al., 2004).

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) apresentam características hidrodinâmicas favoráveis à formação de grânulos, resultando em boa eficiência e estabilidade do processo, com tempo de detenção hidráulica (TDH) curto (SONG; SHIN; HWANG, 2010).

De acordo com Duda e Oliveira (2011), os reatores UASB podem ser uma alternativa para o tratamento de águas residuárias de suinocultura com elevadas cargas orgânicas, dispensando o tratamento preliminar. Urbinati; Duda e Oliveira (2013) ao estudarem reatores UASB, em escala piloto, em série, verificaram maior resistência a choques de carga orgânica e hidráulica, com manutenção da qualidade do efluente e das eficiências de remoção do sistema de tratamento.

Embora sejam encontrados na literatura diversos estudos com sistemas anaeróbios de tratamento, ainda são escassas informações com relação ao desempenho de reatores UASB em série, sob ocorrências de choques de carga orgânicas no tratamento de águas residuárias de suinocultura.

Portanto, neste trabalho, avaliou-se o desempenho de reatores UASB, em série, no tratamento de águas residuárias de suinocultura, operados com COV crescentes, TDH decrescentes e com ocorrências de choques de carga orgânica.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

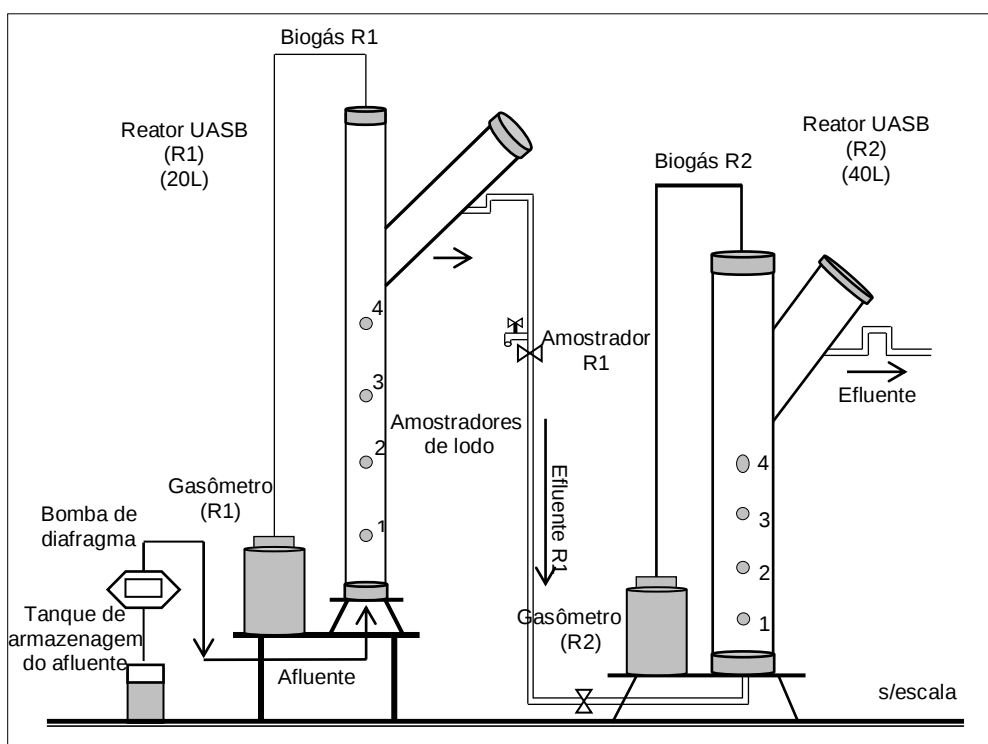
O trabalho foi realizado nas instalações experimentais e no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foi construído um sistema de tratamento composto por dois reatores UASB, em escala de bancada, instalados em série. Os reatores foram construídos com tubos de PVC e separador de fases não convencional, com ramificação na lateral em forma de “Y”, com ângulo de 45° em relação à vertical (Figura 1), conforme descrito por Haandel et al. (1999). Os volumes foram de 20 L para o primeiro reator (R1) e de 40 L para o segundo (R2), com diâmetros de 100 e 150 mm e alturas de 2500 e 2320 mm, respectivamente. Para o monitoramento da produção de biogás, foram instalados gasômetros de fibra de vidro com volume de 35 L em cada reator.

Foi utilizado, como inóculo, lodo com concentrações de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) de 45,6 g L<sup>-1</sup> e 30,4 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, proveniente de um reator UASB em escala-piloto tratando águas residuárias de suinocultura. O volume de lodo colocado em cada reator UASB foi suficiente para preencher 30% do volume total, conforme utilizado com sucesso por Santana e Oliveira (2005) e Urbinati; Duda e Oliveira (2013).

As águas residuárias de suinocultura utilizadas como afluente foram coletadas três vezes por semana em confinamento comercial, com suínos em fase de terminação, manejados com o uso de lâmina d'água, no município de Jaboticabal-SP. Depois de 251 dias de operação, foram utilizadas águas residuárias de suínos

da granja da UNESP-Jaboticabal, confinados em fase de crescimento e terminação e manejados também com uso de lâmina d'água.



**FIGURA 1.** Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbico com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC em escala de bancada.

As águas residuárias de suinocultura foram peneiradas em malha quadrada de abertura de 3 mm, e em seguida em malha de 1,3 mm para a retirada de sólidos grosseiros.

As condições operacionais dos ensaios 1, 2 e 3 do experimento com o sistema de tratamento da águas residuárias de suinocultura estão resumidas na Tabela 1.

O experimento teve início no dia 17/04/12 e término no dia 08/06/13, totalizando 418 dias de operação. A diminuição do TDH entre os ensaios foi feita gradativamente, a fim de evitar perda excessiva de biomassa. No início do ensaio 2 foi descartado o lodo excedente no R1 e R2, para a manutenção de 40% do volume do reator. No ensaio 3 o lodo do ensaio anterior foi mantido nos dois reatores UASB.

**TABELA 1.** Condições operacionais e características do afluente durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2), instalados em série, tratando águas residuárias de suinocultura, nos ensaios 1, 2 e 3.

| Ensaio | Duração (dias) | Reator UASB |    |                        |      | Afluente                     |                                            | COV<br>(g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) |
|--------|----------------|-------------|----|------------------------|------|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|        |                | TDH (h)     |    | V (m h <sup>-1</sup> ) |      | SST<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | DQO<br>(mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) |                                                      |
|        |                | R1          | R2 | R1                     | R2   | R1                           | R1                                         |                                                      |
| 1      | 206            | 12          | 24 | 0,21                   | 0,09 | 6952                         | 9500                                       | 19,0                                                 |
| 2      | 130            | 8           | 16 | 0,31                   | 0,14 | 9036                         | 10810                                      | 32,5                                                 |
| 3      | 82             | 4           | 8  | 0,62                   | 0,29 | 14465                        | 17085                                      | 102,5                                                |

TDH - tempo de detenção hidráulica; V – velocidade ascensional do líquido; SST - sólidos suspensos totais; DQO - demanda química de oxigênio; COV - carga orgânica volumétrica.

Foram coletadas amostras composta do afluente e efluentes dos reatores R1 e R2, duas vezes por semana e determinados nessas amostras os seguintes parâmetros: alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade total (AT) conforme JENKINS et al. (1983), pH, demanda química de oxigênio total (DQO<sub>total</sub>), dissolvida (DQO<sub>diss</sub>), suspensas (DQO<sub>ss</sub>), sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF) segundo metodologias descritas por APHA, AWWA, WEF (2005), ácidos voláteis totais (AVT) conforme metodologia descrita por Dilallo e Albertson (1961). Foram coletados semanalmente amostras de lodo retiradas nos pontos de coleta de 1 a 4 (Figura 1), na manta de lodo dos reatores UASB (R1 e R2), e determinados nessas amostras sólido totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), segundo metodologia descrita por APHA, AWWA, WEF (2005).

O volume do biogás produzido foi monitorado diariamente, por meio de medidas em gasômetros, como descrito por Santana e Oliveira (2005), e a composição do biogás foi analisada semanalmente, em cromatografia gasosa, conforme descrito por APHA, AWWA, WEF (2005). O volume de metano foi corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 0 °C e 1 atm).

As médias das temperaturas climatológicas do ar referentes aos períodos dos ensaios do experimento foram obtidas na Estação Agroclimatológica do Departamento de Ciências Exatas da FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foi realizada análise de variância dos valores obtidos por meio do teste F e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5%, considerando-se o delineamento inteiramente casualizado, com três tratamentos (ensaios 1, 2 e 3) e diferentes

números de repetições para cada atributo avaliado, de acordo com a frequência de amostragem e período de operação dos reatores UASB. Para o cálculo das eficiências de remoção dos atributos analisados, foram considerados apenas os valores positivos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, observa-se que as COV aplicadas no ensaio 3 de 102,5 e 10,3 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> aplicadas nos reatores UASB R1 e R2, respectivamente, foram maiores significativamente ( $p < 0,01$ ), coincidindo com a menor temperatura média do ar de 20,9°C. Segundo Chernicharo (2007), as COV típicas aplicadas em reatores UASB tratando esgoto doméstico devem ser inferiores a 15 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup>, embora COV de até 45 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> tenham sido aplicadas com sucesso. De acordo com Karakashev; Schmidt e Angelidaki (2008), não existem estudos com reatores UASB tratando águas residuárias de suinocultura com COV superiores a 20 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup>. No entanto, foram utilizadas COV acima de 20 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup>, em virtude da boa eficiência de remoção de DQOtotal, acima de 80% obtidos com reator UASB, em escala piloto, tratando águas residuárias de suinocultura, por Duda e Oliveira (2011) que aplicaram COV de 23,2 e 26,3 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> e Urbinati; Duda e Oliveira (2013) com aplicação de COV de 20,7 e 40,1 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup>. Os reatores UASB podem ser uma alternativa para o tratamento de águas residuárias de suinocultura com elevadas cargas orgânicas, dispensando o tratamento primário.

Os valores da alcalinidade parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), da concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e pH no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) foram superiores no ensaio 1 e diferiram significativamente ( $p < 0,01$ ) dos ensaios 2 e 3.

As menores médias observadas nos ensaios 2 e 3 podem estar relacionadas com a diminuição do TDH de 12 para 8 e 4 horas e com a mudança de local de coleta dos dejetos, feita no ensaio 2. As diferentes condições estruturais e de manejo nas criações de suínos faz com que a característica dos dejetos varie em cada propriedade (EMBRAPA, 2004).

**TABELA 2.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura do ar, da carga orgânica volumétrica (COV), do pH, dos ácidos voláteis totais (AVT), da alcalinidade total (AT), parcial (AP), intermediária (AI) e da relação AI/AP no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1; 2 e 3.

| Parâmetros                       | Amostras | Ensaio |         |         | C.V. (%) | Teste F |
|----------------------------------|----------|--------|---------|---------|----------|---------|
|                                  |          | 1      | 2       | 3       |          |         |
| Temperatura (°C)                 | -        | 21,4 b | 24,3 a  | 20,9 b  | 11       | 58,4**  |
| COV                              | R1       | 19,0 b | 32,5 b  | 102,5 a | 70       | 58,0**  |
| (g DQOtotal(L d) <sup>-1</sup> ) | R2       | 4,5 b  | 3,3 b   | 10,3 a  | 97       | 10,5**  |
| pH                               | Afluente | 7,13 a | 6,61 b  | 6,49 b  | 5        | 32,2**  |
|                                  | R1       | 7,53 a | 7,26 b  | 7,12 b  | 3        | 17,7**  |
|                                  | R2       | 7,44 a | 7,07 b  | 6,95 b  | 4        | 23,2**  |
| AVT                              | Afluente | 1183 a | 731 b   | 709 b   | 47       | 11,6**  |
|                                  | R1       | 601 a  | 208 b   | 255 b   | 78       | 13,8**  |
|                                  | R2       | 538 a  | 224 b   | 273 b   | 63       | 14,8**  |
| AT                               | Afluente | 2430 a | 1070 b  | 1409 b  | 41       | 27,1**  |
|                                  | R1       | 2797 a | 1177 b  | 1449 b  | 42       | 31,3**  |
|                                  | R2       | 2965 a | 1397 b  | 1599 b  | 38       | 32,3**  |
| AP                               | Afluente | 1330 a | 293 b   | 414 b   | 62       | 37,1**  |
|                                  | R1       | 1986 a | 842 b   | 1128 b  | 42       | 27,9**  |
|                                  | R2       | 2158 a | 1006 b  | 1224 b  | 37       | 31,5**  |
| AI                               | Afluente | 1099 a | 776 b   | 994 ab  | 46       | 3,6*    |
|                                  | R1       | 810 a  | 335 b   | 320 b   | 60       | 21,2**  |
|                                  | R2       | 807 a  | 391 b   | 374 b   | 61       | 14,7**  |
| AI/AP                            | R1       | 0,42 a | 0,39 ab | 0,29 b  | 43       | 4,7*    |
|                                  | R2       | 0,39   | 0,40    | 0,31    | 48       | 1,6 ns  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Os valores de pH dos efluentes dos R1 e R2 nos três ensaios permaneceram dentro da faixa de 6,6 a 8,0; faixa ótima recomendada para o desenvolvimento das arqueias metanogênicas (CHERNICHARO, 2007).

Ocorreram acréscimos da alcalinidade total (AT) nos efluentes do reator R1 para o R2 de 2797 para 2965 mg L<sup>-1</sup>; de 1177 para 1397 mg L<sup>-1</sup> e de 1449 para 1599 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios 1, 2 e 3 respectivamente, indicando que houve incremento de alcalinidade, proporcionando capacidade tampão aos reatores. Esse aumento ocorreu devido ao acréscimo na concentração de íons bicarbonato, que pode ser observado por meio dos aumentos dos valores médios de alcalinidade parcial (AP) nos efluentes do reator R1 para o R2 de 1986 para 2158 mg L<sup>-1</sup>; de 842 para 1006 mg L<sup>-1</sup> e de 1128 para 1224 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios 1, 2 e 3; respectivamente (Tabela 2).

A alcalinidade intermediária (AI), proporcionada pelos ácidos voláteis, diminuiu do afluente para o efluente do R1 de 1099 a 810 mg L<sup>-1</sup>; de 776 a 335 mg L<sup>-1</sup> e de 994 a 320 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios 1, 2 e 3; respectivamente, indicando o consumo desses ácidos (Tabela 2). A diminuição da AI do efluente do R1 para o efluente do R2 foi observado apenas no ensaio 1 de 810 a 807 mg L<sup>-1</sup>. Nos ensaios 2 e 3 foram observados acréscimos de AI nos efluentes do R1 e R2 de 335 para 391 mg L<sup>-1</sup> e de 320 para 374 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses acréscimos foram seguidos pelo aumento nos valores de ácidos voláteis totais (AVT) nos efluentes do R1 e R2 de 208 para 224 mg L<sup>-1</sup> e de 255 para 273 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios 2 e 3, respectivamente. Apesar do aumento de AVT e AI no efluente do R2 nos ensaios 2 e 3, a estabilidade do sistema anaeróbio não foi prejudicada, pois foi observada a capacidade de tamponamento dos reatores em virtude dos incrementos na AT e AP (Tabela 2).

Os valores médios da relação AI/AP variaram de 0,42 a 0,29 e de 0,31 a 0,40; no R1 e R2, respectivamente. De acordo com Ripley; Boyle e Converse (1986), valores da relação AI/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Porém, segundo Pereira; Campos e Monterani (2009) é possível ocorrer estabilidade no processo de digestão anaeróbia com valores diferentes de 0,3; sendo necessária a verificação para cada caso em particular, o que ocorreu nos ensaios 1 e 2 nos reatores R1 e R2. Santana e Oliveira (2005), Fernandes e Oliveira (2006) e Duda e Oliveira (2011), tratando águas residuárias de suinocultura em reatores anaeróbios em dois estágios, encontraram valores de AI/AP acima de 0,30 e condições estáveis de operação.

No afluente dos três ensaios, os valores médios da DQO<sub>total</sub> foram de 9500, 10810 e 17085 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, respectivamente, e de SST foram de 6952, 9036 e 14465 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 3).

Os valores médios de DQO<sub>total</sub>, DQO<sub>ss</sub>, SST e SSV no afluente foram significativamente maiores no ensaio 3 ( $p < 0,01$ ). Nos efluentes dos reatores R1 e R2, os valores médios de DQO<sub>total</sub>, DQO<sub>ss</sub> e SSF não diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ) nos três ensaios (Tabela 3).

**TABELA 3.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da carga orgânica volumétrica (COV), DQO total, DQO dissolvida (DQOdiss), DQO suspensa (DQOss), sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros                           | Amostras                         | Ensaio   |        |          | C.V. (%) | Teste F |        |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------|--------|----------|----------|---------|--------|
|                                      |                                  | 1        | 2      | 3        |          |         |        |
| COV (g DQOtotal(L d) <sup>-1</sup> ) | R1                               | 19,0 b   | 32,5 b | 102,5 a  | 70       | 58,0**  |        |
|                                      | R2                               | 4,5 b    | 3,3 b  | 10,3 a   | 97       | 10,5**  |        |
| DQOtotal                             | mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> | Afluente | 9500 b | 10810 ab | 17085 a  | 76      | 5,7**  |
|                                      |                                  | R1       | 4577   | 2201     | 3761     | 100     | 2,7 ns |
|                                      |                                  | R2       | 2930 a | 1226 a   | 1498 a   | 133     | 3,3*   |
|                                      | E (%)                            | R1       | 60     | 65       | 75       | 38      | 2,6 ns |
|                                      |                                  | R2       | 57     | 52       | 63       | 39      | 1,2 ns |
|                                      |                                  | R1+R2    | 70 b   | 79 ab    | 88 a     | 26      | 5,6**  |
| DQOdiss                              | mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> | Afluente | 1543   | 1215     | 1302     | 56      | 1,5 ns |
|                                      |                                  | R1       | 745 a  | 242 b    | 421 b    | 89      | 8,6**  |
|                                      |                                  | R2       | 574 a  | 242 b    | 333 b    | 71      | 9,9**  |
|                                      | E (%)                            | R1       | 58 b   | 76 a     | 69 ab    | 32      | 5,9**  |
|                                      |                                  | R2       | 38     | -        | 30       | 73      | 0,9 ns |
|                                      |                                  | R1+R2    | 66     | 77       | 73       | 23      | 2,9 ns |
| DQOss                                | mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> | Afluente | 7958 b | 9595 ab  | 15783 a  | 87      | 5,9**  |
|                                      |                                  | R1       | 3832   | 1958     | 3340     | 111     | 2,2 ns |
|                                      |                                  | R2       | 2356   | 983      | 1165     | 154     | 3,3 ns |
|                                      | E (%)                            | R1       | 64     | 73       | 74       | 34      | 1,3 ns |
|                                      |                                  | R2       | 67     | 59       | 71       | 31      | 1,6 ns |
|                                      |                                  | R1+R2    | 65 b   | 81 a     | 93 a     | 27      | 12,4** |
| SST                                  | mg L <sup>-1</sup>               | Afluente | 7499 b | 9036 ab  | 14465 a  | 90      | 4,8**  |
|                                      |                                  | R1       | 4315 a | 1489 b   | 2359 ab  | 116     | 4,8**  |
|                                      |                                  | R2       | 2027   | 945      | 1465     | 153     | 1,2 ns |
|                                      | E (%)                            | R1       | 58 b   | 74 ab    | 79 a     | 38      | 4,3**  |
|                                      |                                  | R2       | 60     | 45       | 58       | 43      | 2,5 ns |
|                                      |                                  | R1+R2    | 75 b   | 81 ab    | 91 a     | 23      | 4,6*   |
| SSF                                  | mg L <sup>-1</sup>               | Afluente | 3895   | 3425     | 5477     | 111     | 1,1 ns |
|                                      |                                  | R1       | 2798   | 1204     | 1358     | 146     | 2,7 ns |
|                                      |                                  | R2       | 1076   | 338      | 777      | 154     | 2,0 ns |
|                                      | E (%)                            | R1       | 60     | 71       | 72       | 39      | 1,3 ns |
|                                      |                                  | R2       | 62     | 66       | 70       | 43      | 0,4 ns |
|                                      |                                  | R1+R2    | 72 b   | 75 ab    | 91 a     | 31      | 3,2*   |
| SSV                                  | mg L <sup>-1</sup>               | Afluente | 3604 b | 5610 ab  | 8987 a   | 88      | 9,4**  |
|                                      |                                  | R1       | 1516 a | 285 b    | 1001 ab  | 121     | 6,1**  |
|                                      |                                  | R2       | 950    | 606      | 688      | 202     | 0,3 ns |
|                                      | E (%)                            | R1       | 67 b   | 88 a     | 85 a     | 27      | 8,1**  |
|                                      |                                  | R2       | 50     | -        | 59       | 51      | 0,9 ns |
|                                      |                                  | R1+R2    | 73 b   | 89 a     | 88 a     | 26      | 5,3**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Os valores médios da DQOss do afluente corresponderam a 83, 88 e 92 % da DQO total, nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente, indicando a predominância de sólidos suspensos orgânicos. Esses resultados são similares aos obtidos por Abreu Neto e Oliveira (2009) e Duda e Oliveira (2011), os quais, em trabalhos realizados com águas residuárias de suinocultura, obtiveram DQOss da DQOtotal do afluente entre 81 e 90%, e 87 e 90%, respectivamente.

A relação SSV/SST no afluente foi de 0,50; 0,57 e 0,61 nos ensaios 1, 2 e 3 respectivamente, indicando elevadas concentrações de sólidos suspensos fixos (SSF) no afluente.

As eficiências de remoção de DQO total (Figura 2), DQOdiss, DQOss, SST, SSF e SSV no conjunto de reatores UASB (R1+R2) foram acima de 65% (Tabela 3). Segundo Chernicharo (2007), o reator anaeróbio é considerado eficiente para o tratamento de águas residuárias, quando a remoção de matéria orgânica for superior a 65%, fato observado nos três ensaios.

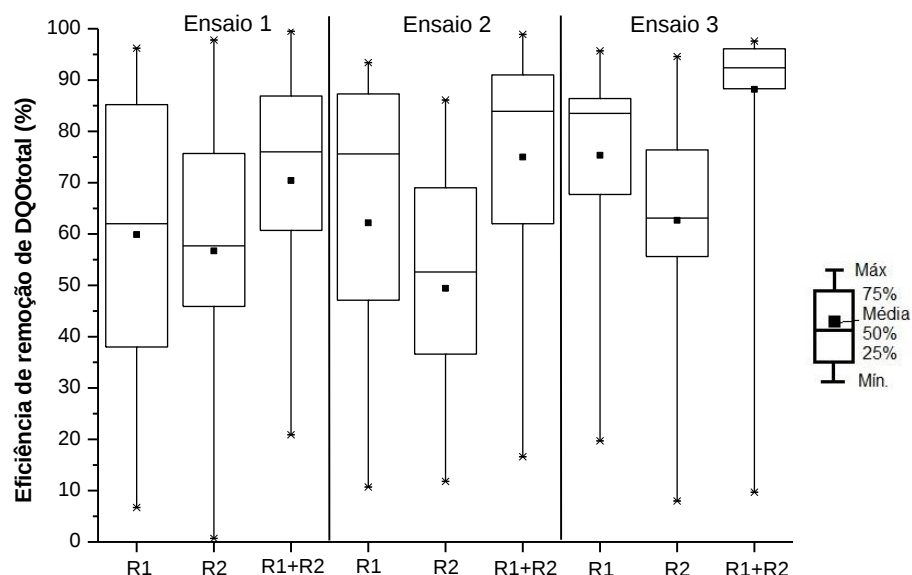
No conjunto de reatores UASB (R1+R2), as médias de remoções de DQOtotal, DQOss, SST e SSF de 88, 93, 91 e 91% respectivamente, foram maiores significativamente ( $p < 0,05$ ) no ensaio 3, com o menor TDH de 4 h e maior COV de 102,5 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no R1 (Tabela 3). Resultados similares foram observados por Urbinati; Duda e Oliveira (2013) em reatores UASB em série, em escala piloto, tratando águas residuárias de suinocultura, com COV de 40,1 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no primeiro reator e com TDH de 19,3 h no sistema de tratamento, obtiveram eficiências de remoção de DQOtotal e SST de 93 e 83%, respectivamente. Os autores concluíram que os altos valores de remoções foram devidos à remoção física da matéria orgânica particulada com a diminuição da temperatura média do ar, fato também observado neste estudo (Tabela 2).

Os valores médios de eficiência de remoção de DQOtotal, DQOdiss, DQOss, SST, SSF e SSV no conjunto de reatores R1+R2, no ensaio 2 e 3, não diferiram significativamente entre si ( $p > 0,05$ ), indicando que a diminuição do TDH de 8 para 4 h e o aumento da COV de 32,5 para 105,2 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no R1 não prejudicaram o desempenho do sistema de tratamento anaeróbio (Tabela 3). O aumento da velocidade ascensional nos reatores UASB pode ter contribuído para melhorar a retenção da fração sólida da matéria orgânica na manta de lodo.

Segundo Chernicharo (2007), a DQO suspensa pode ser removida por meio de mecanismos não biológicos, como a retenção no lodo, em virtude do material particulado apresentar boas propriedades de sedimentação. Porém, o acúmulo de DQO suspensa no lodo anaeróbio, pode levar a formação de lodo não bacteriano e diminuir o espaço para a população metanogênica. Por outro lado a retenção de DQO suspensa, no leito do lodo, pode resultar na elevação do tempo de permanência desse material no reator e contribuir para que a hidrólise aconteça.

Não houve remoção de DQOdiss e SSV no R2 no ensaio 2 e as eficiências médias de remoções de DQOdiss no conjunto de reatores R1+R2, não diferiram significativamente nos três ensaios ( $p>0,05$ ), indicando que a diminuição do TDH e o aumento da COV não influenciaram na remoção deste atributo (Tabela 3).

Embora no segundo reator tenham ocorrido menores remoções de matéria orgânica em relação ao primeiro, com exceção para DQOss, SST e SSF no ensaio 1, houve contribuição do R2 para a elevação da eficiência e da estabilidade do sistema de tratamento anaeróbio, em série, estudado (Tabela 3 e Figura 2), fato também observado por Santana e Oliveira (2005) e Urbinati; Duda e Oliveira (2013).



**FIGURA 2.** Eficiências médias de remoção de DQO total e respectivos coeficientes de variação nos reatores UASB R1, R2 e no conjunto de reatores R1+R2, nos ensaios 1, 2 e 3.

Os valores médios do percentual de CH<sub>4</sub> no biogás nos ensaios 1, 2 e 3 foram de 78, 77 e 81% no R1 e de 76, 73 e 73% no R2, respectivamente. O maior valor médio do percentual de CH<sub>4</sub> no biogás do R1 e R2 foi observado nos ensaios 3 e 1, respectivamente ( $p < 0,01$ ) (Tabela 4).

**TABELA 4.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das porcentagens de metano (CH<sub>4</sub>) no biogás, das produções volumétricas e específicas de metano dos reatores UASB em série (R1 e R2) e no conjunto (R1+R2), nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros                                                                  | Amostras | Ensaio   |         |          | C.V. (%) | Teste F |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|
|                                                                             |          | 1        | 2       | 3        |          |         |
| CH <sub>4</sub> (%)                                                         | R1       | 78 b     | 77 b    | 81 a     | 5        | 12,4**  |
|                                                                             | R2       | 76 a     | 73 b    | 73 b     | 8        | 7,9**   |
| Produção volumétrica<br>(L CH <sub>4</sub> (L reator d) <sup>-1</sup> )     | R1       | 1,284 c  | 2,252 b | 3,002 a  | 33       | 128,8** |
|                                                                             | R2       | 0,398 c  | 0,847 b | 0,913 a  | 39       | 280,0** |
|                                                                             | R1+R2    | 0,696 c  | 1,315 b | 1,609 a  | 29       | 173,2** |
| Produção específica<br>(L CH <sub>4</sub> (g DQOadicionada) <sup>-1</sup> ) | R1       | 0,146 ab | 0,164 a | 0,054 b  | 98       | 3,3*    |
|                                                                             | R2       | 0,195 b  | 0,283 a | 0,127 ab | 87       | 4,0*    |
|                                                                             | R1+R2    | 0,231 a  | 0,289 a | 0,087 b  | 97       | 13,6**  |
| Produção específica<br>(L CH <sub>4</sub> (g DQOremovida) <sup>-1</sup> )   | R1       | 0,123 a  | 0,101 a | 0,047 b  | 78       | 13,6**  |
|                                                                             | R2       | 0,149 b  | 0,237 a | 0,167 b  | 56       | 6,7**   |
|                                                                             | R1+R2    | 0,139 a  | 0,137 a | 0,070 b  | 68       | 10,8*   |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Os valores médios da produção volumétrica de metano foram de 3,002; 0,913 e 1,609 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> no R1, R2 e no conjunto de reatores (R1+R2), respectivamente, e foram maiores significativamente ( $p < 0,01$ ) no ensaio 3, com a aplicação da maior COV e menor TDH no R1, de 102,5 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> e 4 h, respectivamente (Tabela 3 e 4).

No conjunto de reatores UASB (R1+R2), em série, em escala piloto tratando águas residuárias de suinocultura peneirados com malha de 2 mm, Santana e Oliveira (2005) observaram produção volumétrica de metano similares de 1,643 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup>, com TDH de 31,1 h e COV de 14,4 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no R1. O mesmo sistema de tratamento foi operado por Urbinati; Duda e Oliveira (2013), porém tratando águas residuárias de suinocultura peneirados com malha de 3 mm,

com TDH de 16 h e COV de 40,1 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1, e obtiveram produção volumétrica de 0,603 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup>, menor ao obtido no presente estudo. Isto pode ter ocorrido em virtude dos tamanhos de partícula menores do que 2 mm e do que 1,3 mm utilizados, respectivamente, por Santana e Oliveira (2005) e neste trabalho. No trabalho de Urbinati; Duda e Oliveira (2013) os tamanhos de partícula foram maiores (< 3 mm), evidenciando a importância desses atributos para a produção volumétrica de metano.

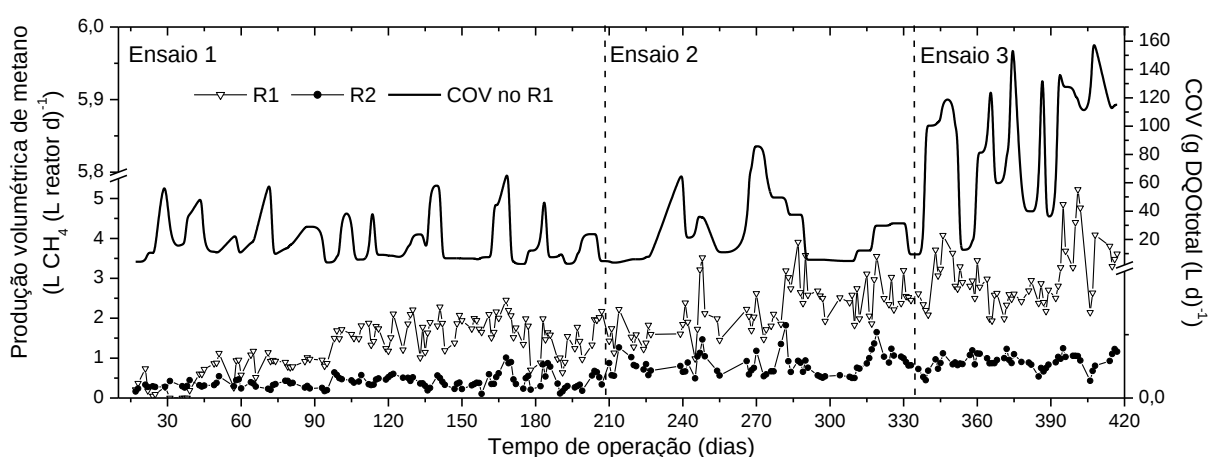
As produções específicas de metano em relação à DQO adicionada e removida no ensaio 3, foram baixas para o R1 de 0,054 e 0,047 L CH<sub>4</sub> (gDQO<sub>total</sub>)<sup>-1</sup>, respectivamente, e para o conjunto de reatores (R1+R2) de 0,087 e 0,070 L CH<sub>4</sub> (g DQO<sub>total</sub>)<sup>-1</sup>, respectivamente (p<0,05). Isto pode ser atribuído às perdas de metano (dissolvido no efluente). As produções específicas de metano não aumentaram do ensaio 1 para o 3, como observado para a produção volumétrica de metano (Tabela 4).

Observou-se que, com o aumento da COV e diminuição do TDH, houve diminuição da produção específica de metano no R1 e no conjunto de reatores (R1+R2). Isto pode ser atribuído a menor eficiência de conversão dos compostos orgânicos à metano com o aumento da COV, também observados por Santana e Oliveira (2005) que obtiveram diminuição na produção específica de metano de 0,355 para 0,170 L (g DQOremovida)<sup>-1</sup> com o aumento da COV de 3,4 para 14,4 g (L d)<sup>-1</sup> e diminuição do TDH de 62,3 para 31,1 h no primeiro reator.

As produções específicas de metano em relação à DQO removida foram maiores no R2, sendo significativamente maior no ensaio 2, de 0,237 L CH<sub>4</sub> (g DQO<sub>total</sub>)<sup>-1</sup>, com a menor COV aplicada de 3,3 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> e TDH de 16 h, indicando melhores taxas de conversão, em virtude dos menores tamanhos de sólidos orgânicos procedentes do R1 e também a maior temperatura média do ar observados neste ensaio, de 24,3 °C (Tabelas 2 e 4).

Ao estudarem um reator UASB (35 m<sup>3</sup>) tratando água residuária de suinocultura, com TDH de 3,5 dias e COV de 5,8 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>, Song; Shin e Hwang (2010) observaram valores de produções específicas de metano de 0,29 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida)<sup>-1</sup>. Este valor é similar ao encontrado no presente estudo de, 0,237 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida)<sup>-1</sup> no R2, porém com TDH e COV menores.

A carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1 do sistema de tratamento das águas residuárias de suinocultura variou de 2,6 a 159,1 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> (Figura 3). As variações pronunciadas nos valores da COV no R1 foram provocadas por alterações no manejo da água na granja de suínos, também verificado por Duda e Oliveira (2011) e Urbinati; Duda e Oliveira (2013). A estabilidade dos valores das eficiências de remoção (Tabela 3) indicou a capacidade dos reatores UASB instalados em série de acomodar essas variações bruscas de DQO no afluente, fato também observado por Urbinati; Duda e Oliveira (2013).



**FIGURA 3.** Produção volumétrica de metano nos reatores UASB R1 e R2, instalados em série, e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no reator R1.

As produções volumétricas de metano foram maiores no R1 o qual alcançaram o valor máximo de 5,225 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> no ensaio 3, enquanto que no R2 foi de 1,821 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> no ensaio 2 (Figura 3). Com o aumento da COV observaram-se acréscimos na produção volumétrica de metano no R1 e R2 (Figura 3), fato também observado por Duda e Oliveira (2011) e Urbinati; Duda e Oliveira (2013).

Mesmo com a ocorrência de choques de carga orgânica no R1, a produção volumétrica de metano manteve-se estável e crescente nos reatores UASB (Figura 3), demonstrando a vantagem da utilização de reatores anaeróbios em série, como

também foi observado para a eficiência de remoção de DQO e sólidos suspensos (Tabela 3).

Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados os valores médios das concentrações de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e sólido fixos (SF) do lodo ao longo da manta de lodo do R1 e do R2, obtidos das amostras retiradas nos pontos de coleta de equidistantes.

**TABELA 5.** Valores médios e respectivos coeficientes de variação (C.V.) da concentração de sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), em g L<sup>-1</sup>, e da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB (R1) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros |       | Ensaio |         |        | C.V. (%) | Teste F |
|------------|-------|--------|---------|--------|----------|---------|
|            |       | 1      | 2       | 3      |          |         |
| P1         | ST    | 81,4   | 96,1    | 72,0   | 52       | 0,8 ns  |
|            | SV    | 55,0   | 50,7    | 46,0   | 40       | 0,4 ns  |
|            | SF    | 26,7   | 45,3    | 25,9   | 73       | 2,1 ns  |
|            | SV/ST | 0,67 a | 0,58 a  | 0,66 a | 15       | 3,3*    |
| P2         | ST    | 27,7 b | 50,9 ab | 60,9 a | 53       | 3,7*    |
|            | SV    | 18,6 b | 30,1 ab | 45,8 a | 48       | 6,6**   |
|            | SF    | 9,0    | 20,7    | 15,1   | 79       | 2,1 ns  |
|            | SV/ST | 0,67   | 0,63    | 0,76   | 17       | 2,9 ns  |
| P3         | ST    | 25,7   | 28,3    | 31,4   | 42       | 0,4 ns  |
|            | SV    | 18,0   | 19,8    | 24,1   | 48       | 0,8 ns  |
|            | SF    | 7,7    | 8,4     | 7,2    | 39       | 0,4 ns  |
|            | SV/ST | 0,70   | 0,70    | 0,74   | 6        | 2,5 ns  |
| P4         | ST    | 25,2 a | 12,6 b  | 20,9 a | 23       | 23,4**  |
|            | SV    | 17,0 a | 9,0 b   | 15,2 a | 24       | 18,3**  |
|            | SF    | 8,2 a  | 3,5 c   | 5,7 b  | 30       | 20,0**  |
|            | SV/ST | 0,67   | 0,71    | 0,73   | 7        | 2,1 ns  |

P1 – ponto 1 (base); P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – Ponto 4 (superior).

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\* Significativo a 1% de probabilidade; \* Significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

**TABELA 6.** Valores médios e respectivos coeficientes de variação (C.V.) da concentração de sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), em g L<sup>-1</sup>, e da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB (R2) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros |       | Ensaio  |         |        | C.V. (%) | Teste F |
|------------|-------|---------|---------|--------|----------|---------|
|            |       | 1       | 2       | 3      |          |         |
| P1         | ST    | 47,8 b  | 55,9 b  | 74,9 a | 16       | 16,7**  |
|            | SV    | 32,6 b  | 35,6 b  | 45,6 a | 18       | 8,8**   |
|            | SF    | 15,1 c  | 20,3 b  | 29,2 a | 20       | 23,4**  |
|            | SV/ST | 0,67 a  | 0,63 ab | 0,61 b | 7        | 4,2*    |
| P2         | ST    | 32,0 b  | 43,1 b  | 59,1 a | 28       | 10,0**  |
|            | SV    | 21,6 ab | 28,1 b  | 36,5 a | 27       | 7,7**   |
|            | SF    | 10,4 b  | 15,0 b  | 22,6 a | 34       | 10,4**  |
|            | SV/ST | 0,67    | 0,65    | 0,61   | 8        | 2,3 ns  |
| P3         | ST    | 33,6    | 33,8    | 34,8   | 25       | 0,1 ns  |
|            | SV    | 21,7    | 22,6    | 23,4   | 25       | 0,1 ns  |
|            | SF    | 11,9    | 11,1    | 11,4   | 32       | 0,1 ns  |
|            | SV/ST | 0,64    | 0,67    | 0,67   | 8        | 0,8 ns  |
| P4         | ST    | 20,3    | 22,7    | 23,2   | 28       | 0,4 ns  |
|            | SV    | 13,4    | 15,6    | 15,8   | 27       | 0,7 ns  |
|            | SF    | 6,8     | 7,1     | 7,3    | 39       | 0,1 ns  |
|            | SV/ST | 0,66    | 0,68    | 0,68   | 8        | 0,2 ns  |

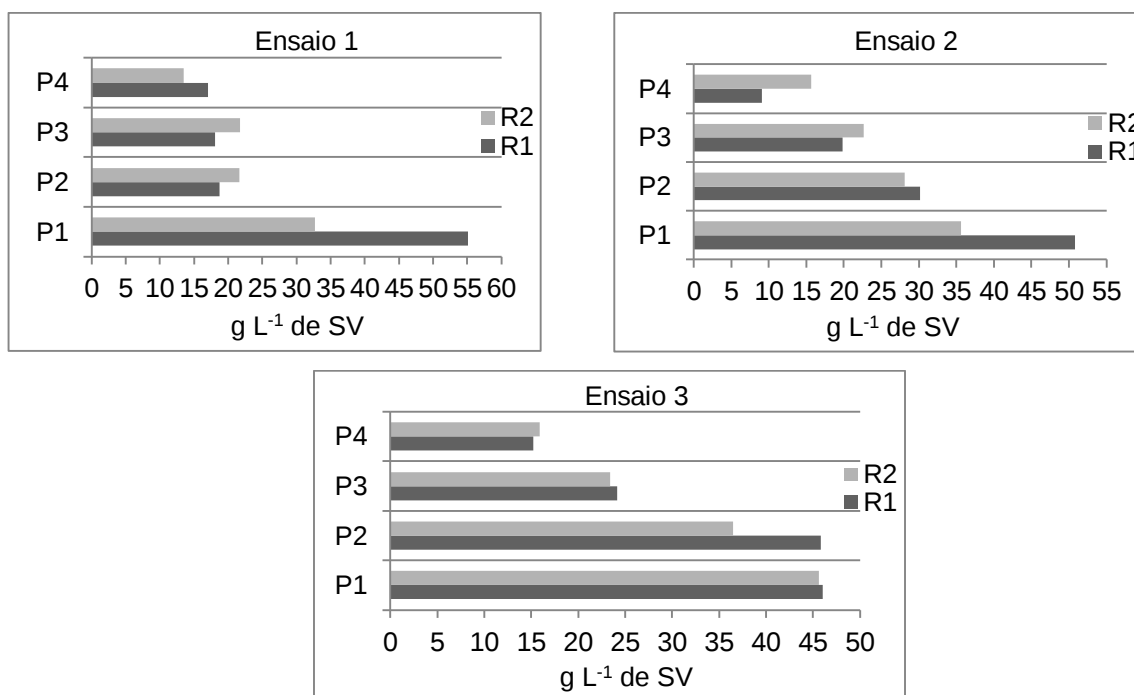
P1 – ponto 1 (base); P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – Ponto 4 (superior).

Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\* Significativo a 1% de probabilidade; \* Significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

As concentrações médias dos sólidos totais (ST) e fixos (SF) do lodo variaram, respectivamente, de 12,6 a 96,1 g L<sup>-1</sup>; e de 3,5 a 45,3 g L<sup>-1</sup> da base (P1) até a região superior (P4) da manta do R1 (Tabela 5) e de 20,3 a 74,9 g L<sup>-1</sup>; e de 6,8 a 29,2 g L<sup>-1</sup> do P1 ao P4 no R2 (Tabela 6), nos ensaios 1, 2 e 3. Os maiores valores de SV foram observados no lodo das camadas inferiores (P1), em virtude da estratificação proporcionada pela mistura proveniente do escoamento ascendente e da produção de biogás (Figura 4).

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 375, 29/08/06, para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais (SV/ST) for inferior a 0,70. Portanto, observa-se que o lodo estável, adequado para a

reutilização na agricultura, encontra-se na região inferior (P1), nos ensaios 1, 2 e 3; intermediária (P2 e P3), nos ensaios 1 e 2; e superior (P4) do R1, no ensaio 1; e em todo o perfil do R2, nos ensaios 1, 2 e 3.



**FIGURA 4.** Concentração média de sólidos voláteis (SV) do lodo da manta, obtida de amostras retiradas nos pontos de coleta equidistantes, da base (P1), até o topo (P4), do reator R1 e R2, nos ensaios 1, 2 e 3.

Na Figura 4 estão apresentados os valores médios das concentrações de sólidos voláteis (SV) do lodo, obtidos das amostras retiradas nos pontos de coleta de 1 a 4 (pontos de amostragem equidistantes, da região superior da manta, ponto 4, até a base do reator, ponto 1), na manta de lodo dos reatores UASB (R1 e R2), durante os ensaios 1, 2 e 3.

Os valores de SV aumentaram com o tempo de operação, nos pontos 1 e 2 do R1 e R2 (Tabelas 5 e 6 e Figura 4), e foram influenciados pelo aumento da COV, o que proporcionou o crescimento contínuo de biomassa microbiana e a retenção de SSV do afluente.

Oliveira e Foresti (2004) observaram que os maiores valores de SSV, de 20 a 50 g L<sup>-1</sup>, foram observados na parte intermediária da manta de lodo de reatores

UASB tratando águas residuárias de suinocultura, e associou à presença de lodo granulado mais denso, de maior diâmetro e em maior quantidade, refletindo-se, geralmente, na maior taxa de remoção bioquímica nestas regiões. No presente estudo valores foram similares nos pontos 1, 2 e 3, nos três ensaios, variando de 55,1 a 18,05 g L<sup>-1</sup> de SV no R1 e R2, respectivamente (Figura 4).

Os valores médios das taxas de carregamento orgânico no lodo (TCL) no reator UASB, R1 e R2 nos ensaios 1, 2 e 3 estão apresentados na Tabela 7. A TCL, durante o regime permanente, pode atingir, de acordo com o tipo de água residuária a ser tratada, valores em torno de 2,0 g DQOtotal (g SV d)<sup>-1</sup> (CHERNICHARO, 2007).

**TABELA 7.** Valores médios e os coeficientes de variação (C.V.) da taxa de carregamento do lodo (TCL) e tempo de retenção de sólidos nos reatores UASB R1 e R2, instalados em série durante os ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros |     | Ensaio  |        |        | C.V. (%) | Teste F |
|------------|-----|---------|--------|--------|----------|---------|
|            |     | 1       | 2      | 3      |          |         |
| R1         | TCL | 0,73 b  | 1,44 b | 3,89 a | 89       | 7,3**   |
|            | TRS | 22 a    | 18 ab  | 5 b    | 85       | 4,0*    |
| R2         | TCL | 0,21 ab | 0,16 b | 0,53 a | 98       | 4,75*   |
|            | TRS | 40      | 31     | 25     | 61       | 1,6 ns  |

TRS- tempo de retenção de sólidos (dias); TCL- taxa de carregamento orgânico no lodo ((gDQO (g SV d)<sup>-1</sup>); Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\* Significativo a 1% de probabilidade; \* Significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Os maiores valores de TCL no R1 e R2, de 3,89 e 0,53 g DQOtotal (g SV d)<sup>-1</sup>, respectivamente, foram observados no ensaio 3 (p<0,05). Duda e Oliveira (2011) observaram valores de TCL variando de 0,21 a 2,21 g DQOtotal (g SV d)<sup>-1</sup> no reator UASB e no filtro anaeróbio tratando água residuária de suinocultura. Valores superiores ou similares foram encontrados no presente estudo, os quais variaram de 0,16 a 3,89 g DQOtotal (g SV d)<sup>-1</sup>, no R1 e R2, nos três ensaios.

Duda e Oliveira (2011) verificaram que a aplicação de cargas orgânicas no lodo (TLC) acima das recomendadas não prejudicou a estabilidade do processo em termos de pH e ácidos voláteis totais e consequentemente o desempenho para remoção de DQO, sólidos suspensos e produção de metano.

O tempo de retenção de sólidos (TRS) foi de 22, 18 e 5 dias e de 40, 31 e 25 dias, no R1 e R2, respectivamente, nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. Valores similares e superiores foram observados por Duda e Oliveira (2011) em reator UASB, com TRS variando de 16 a 58 dias.

O menor valor TRS no R1 de 5 dias, foi observado no ensaio 3 ( $p < 0,05$ ). Este decréscimo pode ter sido ocasionado pelo menor TDH, menor valor de temperatura média do ar, de 20,9°C e maior COV aplicada no R1 (Tabela 2). Com as baixas temperaturas, a viscosidade do fluido no reator aumenta, diminuindo a velocidade de sedimentação do lodo, especialmente dos micro-organismos dispersos (NDON; DAGUE, 1997), o que deve ter ocorrido no ensaio 3, intensificado pelas maiores velocidades ascensionais do líquido.

Não houve diferença significativa nos valores de TRS no R2 entre os três ensaios ( $p > 0,05$ ). A diminuição do TDH, baixas temperaturas do ar e aumento da COV não ocasionaram a diminuição do TRS neste reator.

Segundo Ndon e Dague (1997), o TRS mínimo recomendado para o processo metanogênico é de aproximadamente 10 dias para a temperatura de 35°C. Valor menor que 10 dias foi observado no R1, no ensaio 3, de 5 dias, porém, o baixo TRS no R1 não prejudicou a qualidade do efluente final (Tabela 3) e a produção volumétrica de metano (Tabela 4).

## CONCLUSÃO

As eficiências médias de remoção de DQO total e SST no conjunto de reatores UASB, instalados em série, foram superiores a 70% nos três ensaios estudados. O aumento da COV e diminuição do TDH, não foram limitantes para a obtenção de altas eficiências de remoção de DQO e sólidos suspensos, na faixa de 73 a 93%, respectivamente, e na produção volumétrica de metano de 1,609 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> no conjunto de reatores UASB (R1+R2). A utilização do reator UASB, instalado em série, foi importante para manter as eficiências de remoção do sistema de tratamento estáveis.

Portanto, o sistema de tratamento anaeróbio, com reatores UASB em série, foi resistente a choques de carga orgânica, com manutenção na produção de

metano e pode ser uma alternativa econômica e robusta para o tratamento de águas residuárias de suinocultura com elevadas cargas orgânicas.

## REFERÊNCIAS

ABREU NETO, M.; OLIVEIRA, R. A. de. Remoção de matéria orgânica, de nutrientes e de coliformes no processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29, n. 1, p. 148 – 161, 2009.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. **Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências**. Brasília, BR, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. de. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

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

DUDA, M. R.; OLIVEIRA, R. A. de. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator UASB e filtro anaeróbio em série seguidos de filtro biológico percolador. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.16, n.1, p.91-100, 2011.

EMBRAPA. **Embrapa Suínos e Aves disponibiliza informações sobre dejetos suínos**. Disponível em:  
<<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2004/julho/bn.2004-11-25.2075871762>>.  
Acesso em: 04 nov 2013.

FERNANDES, G. F. R.; OLIVEIRA, R. A. de. Desempenho de processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 243-256, 2006.

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

IBGE. Fundação instituto brasileiro de geografia e estatística. Disponível em: <http://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 04 nov 2013.

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**, v.55, n.5, p.448-453, 1983.

KARAKASHEV, D.; SCHMIDT, J.E.; ANGELIDAKI, I. Innovative process scheme for removal of organic matter, phosphorus and nitrogen from pig manure. **Water Research**, n. 42, p. 4083 – 4090, 2008.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R.L.R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5485-5489, 2009.

NDON, U.J.; DAGUE, R.R. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor in the treatment of low-strength wastewater. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2455-2466, 1997.

OLIVEIRA, R. A. de; FORESTI, E. Balanço de massa de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura. **Revista Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v. 24, n.3, p. 807-820, 2004.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MONTERANI, F. Efeitos do pH, acidez e alcalinidade na microbiota de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando efluentes de suinocultura. **Revista Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 3, p. 157-168, 2009.

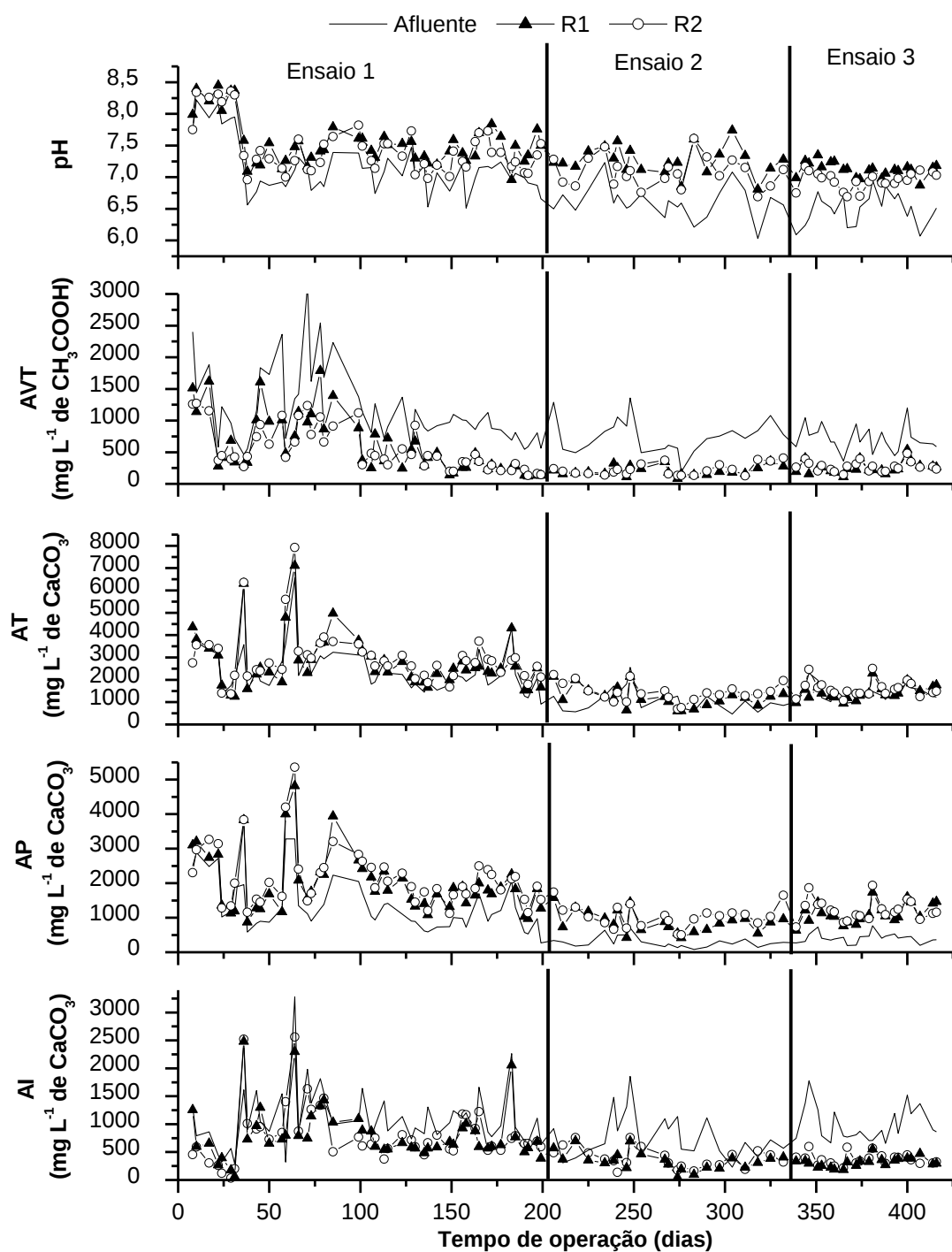
RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

SANTANA, A. M. de; OLIVEIRA, R. A. de. Desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.25, n.3, p.817-830, 2005.

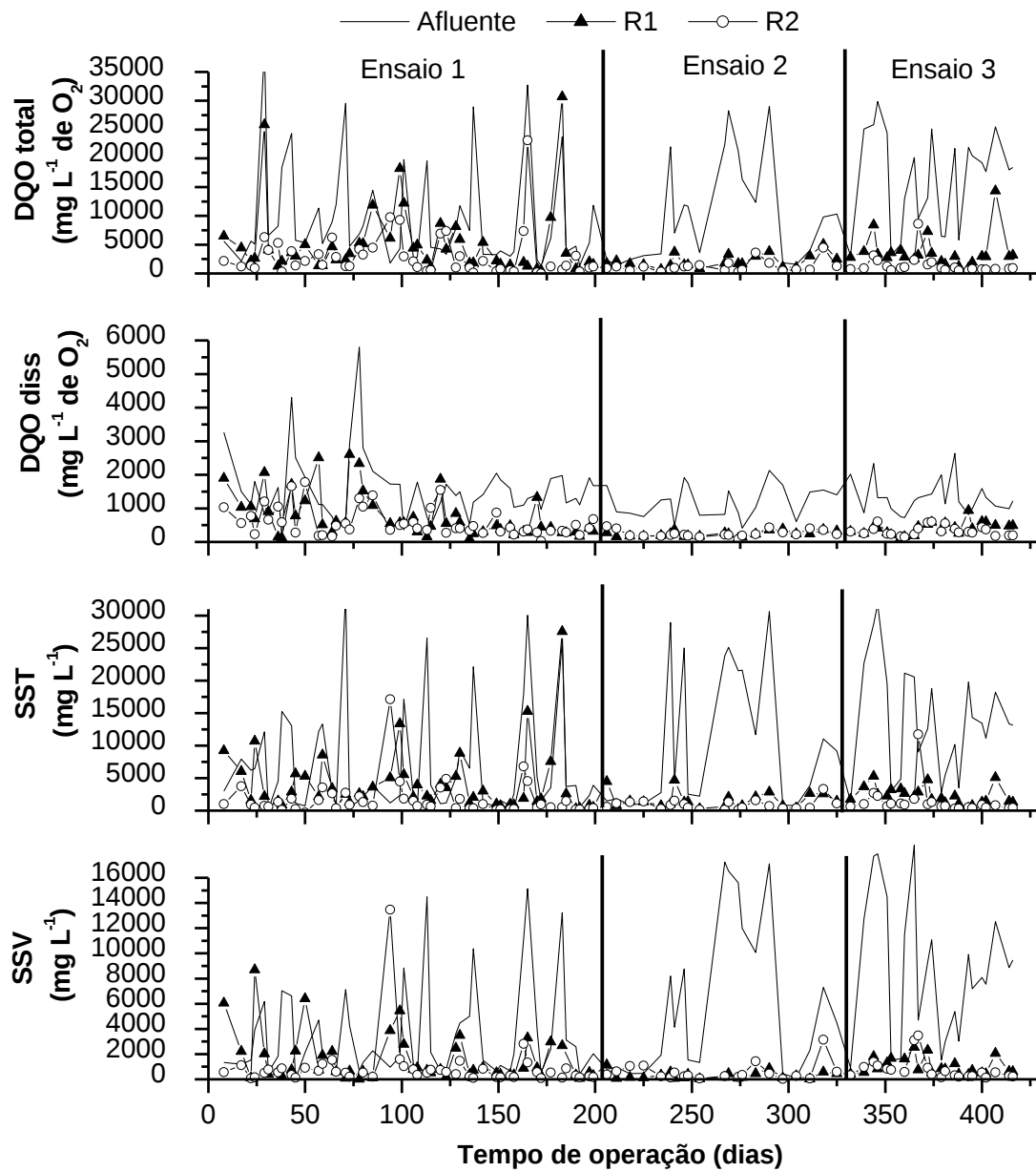
SONG, M.; SHIN, S. G.; HWANG, S. Methanogenic population dynamics assessed by real-time quantitative PCR in sludge granule in upflow anaerobic sludge blanket treating swine wastewater. **Bioresource Technology**, v.101, p. 23-28, 2010.

URBINATI, E.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. de. Performance of UASB reactors in two stages under different HTR and OLR treating residual waters of swine farming. **Engenharia Agrícola**, v.33, n.2, p.367-378, 2013.

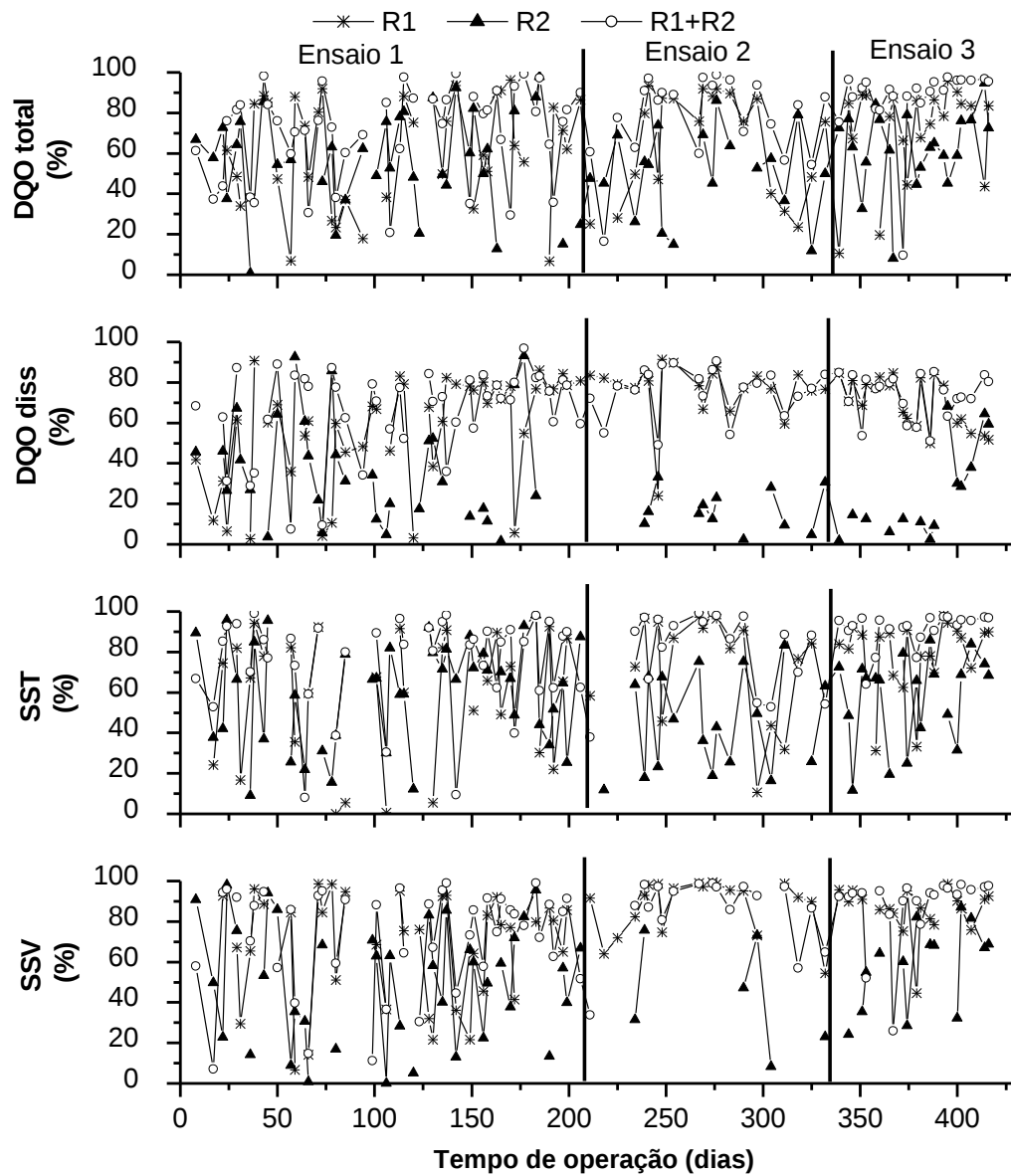
## **APÊNDICES**



**APÊNDICE 1A.** pH, ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1, 2 e 3.



**APÊNDICE 2A.** Demanda química de oxigênio total (DQO total) e dissolvida (DQO diss), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1, 2 e 3.



**APÊNDICE 3A.** Eficiências de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO total) e dissolvida (DQO diss), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) nos reatores UASB R1, R2 e no conjunto de reatores R1+R2, nos ensaios 1, 2 e 3.

### **CAPÍTULO 3 – REMOÇÕES DE MACRO E MICRO NUTRIENTES E COLIFORMES EM REATORES UASB EM SÉRIE TRATANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA**

**RESUMO** – No presente trabalho foram avaliados as remoções de coliformes, macro e micro nutrientes sob acréscimos de carga orgânica volumétrica (COV) e diminuição do tempo de detenção hidráulica (TDH) no conjunto de dois reatores UASB, em série, em escala de bancada, tratando águas residuárias de suinocultura com DQO de 9500 a 17085 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> e SST de 6952 a 14465 mg L<sup>-1</sup>. Os TDH aplicados no conjunto de reatores UASB (R1+R2) foram de 36, 24 e 12 h, com COV aplicadas no primeiro reator (R1) de 19,0; 32,5 e 102,5 g DQO total (L d)<sup>-1</sup>. No conjunto de reatores UASB (R1+R2), a diminuição do TDH, de 36 para 12 h, e o aumento da COV no R1, de 19,0 e 102,5 g DQO total (L d)<sup>-1</sup>, foram limitante para a remoção de coliformes termotolerantes. Porém, mesmo com TDH menor e COV maior no R1, as eficiências médias de remoção de P-total, N-org, Ca, Zn, Cu, Fe, Mn e coliformes termotolerantes ficaram acima de 50 e 92%, respectivamente, indicando que a utilização de reatores UASB, instalados em série, foi importante para manter as remoções de nutrientes e coliformes estáveis.

**Palavras-chave:** carga orgânica volumétrica, fósforo, metais, nitrogênio, tempo de detenção hidráulica

## REMOVAL OF MACRO AND MICRO NUTRIENTS AND COLIFORMS FROM UASB REACTOR IN SERIES TREATING SWINE WASTEWATER

**ABSTRACT** – In the present study the coliforms, macro and micro nutrients removals were evaluated with increments of organic loading rate (OLR) and decreased of hydraulic retention time (HRT) on the set of two UASB reactors in series, in bench scale, treating swine wastewater with COD of 9500-17085 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> and SST 6952-14465 mg L<sup>-1</sup>. The HTR applied in the UASB reactors (R1 + R2) were 36, 24 and 12 h, with OLR applied in the first reactor (R1) of 19.0, 32.5 and 102.5 g COD (L d)<sup>-1</sup>. In the UASB system (R1 + R2), the HRT decreased, from 36 to 12 h, and the OLR in R1 increased, from 19.0 to 102.5 g COD (L d)<sup>-1</sup> were limiting for the removal of thermotolerant coliforms. However, even with higher HRT and lower OLR in R1, the removal efficiencies average of total-P, N-org, Ca, Zn, Cu, Fe, Mn and coliforms were over 50 and 92%, respectively, indicating that the use of the UASB reactors installed in series, was important to keep removals of nutrients and coliforms stable.

**Keywords:** organic loading rate, phosphorus, metals, nitrogen, hydraulic retention time

## INTRODUÇÃO

Com um rebanho de aproximadamente 39,3 milhões de suínos (IBGE, 2013), a suinocultura é uma das atividades mais importantes do complexo agropecuário brasileiro. Porém, as águas residuárias dessa atividade têm altas concentrações de sólidos suspensos orgânicos, demanda química de oxigênio (DQO), patógenos e nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo (OLIVEIRA; SANTANA, 2011).

Os sistemas de produção de animais confinados constituem a base da expansão da suinocultura, visando principalmente à redução de custos e aumento na escala de produção. Porém, a produtividade, por animal e por área, aumentou significativamente, passando-se a produzir grandes quantidades de dejetos em pequenas extensões de terra (KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009). O acúmulo de dejetos em pequenas áreas, quando manejado inadequadamente, pode ocasionar intenso processo de degradação ambiental.

O processo de digestão anaeróbia está sendo amplamente utilizado para a conversão de matéria orgânica em metano que pode ser utilizado como combustível, e também o reúso do efluente tratado e do lodo estabilizado para a fertirrigação e adubação orgânica mineral.

Dentre os reatores anaeróbios, os de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) merecem destaque, pois possuem características hidrodinâmicas favoráveis à formação de grânulos, possibilitando elevado tempo de retenção celular e acomodando, portanto, altas cargas orgânicas volumétricas, com tempo de detenção hidráulica curto, da ordem de grandeza de horas, dependendo das condições operacionais e das características dos afluentes (CHERNICHARO, 2007).

Com a utilização de reatores UASB em série, é possível melhorar as remoções de sólidos suspensos, DQO, fósforo, metais e coliformes de águas residuárias de suinocultura (OLIVEIRA; SANTANA, 2011).

De acordo com Massé; Croteau e Masse (2007), para a avaliação do custo de uma biotecnologia e o potencial agronômico do efluente gerado na digestão anaeróbia, também é importante a avaliação dos nutrientes. Entretanto, são poucos os relatos do efeito da digestão anaeróbia sobre os nutrientes presentes nas águas residuárias, exceto o nitrogênio e o fósforo. Essa informação pode ser útil para a

avaliação dos benefícios ambientais, agronômicos e econômicos da biotecnologia anaeróbia.

Portanto, no presente trabalho foram avaliadas as remoções de coliformes, macro e micronutrientes sob acréscimos de carga orgânica volumétrica (COV) e diminuição do tempo de detenção hidráulica (TDH) no conjunto de dois reatores UASB, em série, em escala de bancada, alimentados com águas residuárias de suinocultura.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

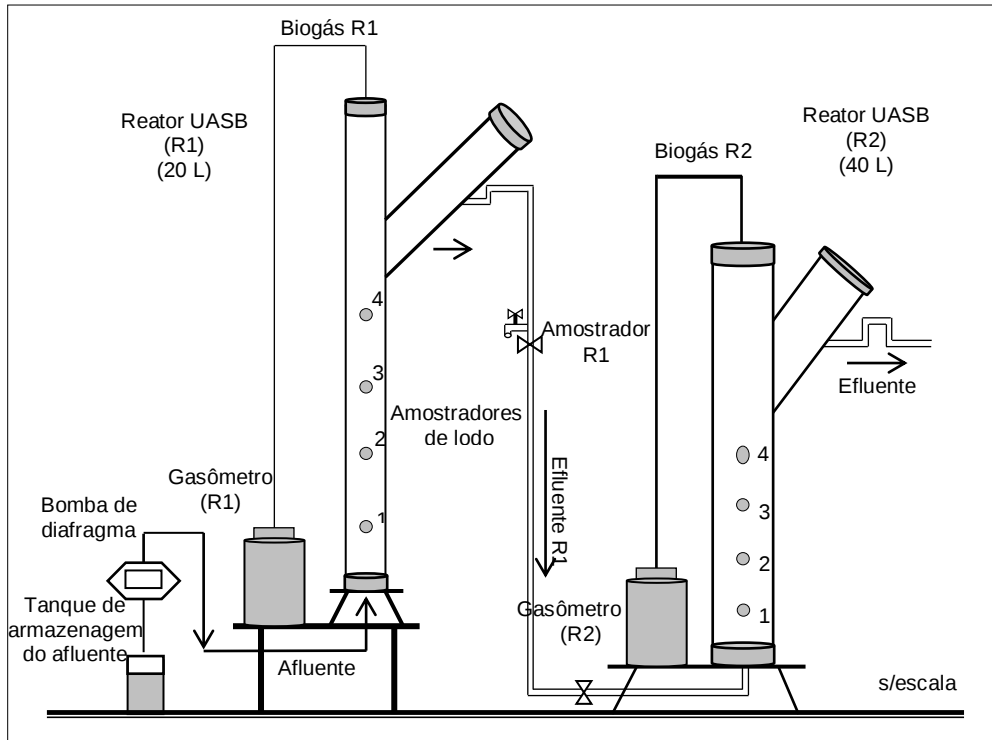
O trabalho foi realizado nas instalações experimentais e no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foi construído um sistema de tratamento composto por dois reatores UASB, em escala de bancada, instalados em série. Os reatores foram construídos com tubos de PVC e separador de fases não convencional, com ramificação na lateral em forma de “Y”, com ângulo de 45° em relação à vertical (Figura 1), conforme descrito por Haandel et al. (1999). Os volumes foram de 20 L para o primeiro reator (R1) e de 40 L para o segundo (R2), com diâmetros de 100 e 150 mm e alturas de 2500 e 2320 mm, respectivamente. Para o monitoramento da produção de biogás, foram instalados gasômetros de fibra de vidro com volume de 35 L em cada reator.

Foi utilizado, como inóculo, lodo com concentrações de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) de 45,6 g L<sup>-1</sup> e 30,4 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, proveniente de um reator UASB em escala-piloto tratando águas residuárias de suinocultura. O volume de lodo colocado em cada reator UASB foi suficiente para preencher em torno de 30% do volume total, conforme utilizado com sucesso por Santana e Oliveira (2005) e Urbinati; Duda e Oliveira (2013).

As águas residuárias de suinocultura utilizadas como afluente foram coletadas em confinamento comercial, com suínos em fase de terminação, manejados com o uso de lâmina d'água, no município de Jaboticabal-SP. Depois de 251 dias de operação, foram utilizadas águas residuárias de suínos da granja da UNESP-

Jaboticabal, confinados em fase de crescimento e terminação e manejados também com uso de lâmina d'água.



**FIGURA 1.** Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC, em escala de bancada.

As águas residuárias de suinocultura foram peneiradas em malha quadrada de abertura de 3 mm, e em seguida em malha de 1,3 mm para a retirada de sólidos grosseiros.

As condições operacionais dos ensaios 1, 2 e 3 do experimento com o sistema de tratamento das águas residuárias de suinocultura estão resumidas na Tabela 1.

O experimento teve início no dia 17/04/12 e término no dia 08/06/13, totalizando 418 dias de operação. A diminuição do TDH entre os ensaios foi feita gradativamente, a fim de evitar perda excessiva de biomassa. No início do ensaio 2 foi descartado o lodo excedente no R1 e R2, para a manutenção de 40% do volume do reator, no ensaio 3 o lodo do ensaio anterior foi mantido nos dois reatores.

**TABELA 1.** Condições operacionais e características do afluente durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2), instalados em série, tratando águas residuárias de suinocultura, nos ensaios 1, 2 e 3.

| Ensaio | Duração (dias) | Reator UASB |    |                        |      | Afluente                     |                                            | COV<br>(g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) |
|--------|----------------|-------------|----|------------------------|------|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|        |                | TDH (h)     |    | V (m h <sup>-1</sup> ) |      | SST<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | DQO<br>(mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) |                                                      |
|        |                | R1          | R2 | R1                     | R2   | R1                           | R1                                         |                                                      |
| 1      | 206            | 12          | 24 | 0,21                   | 0,09 | 6952                         | 9500                                       | 19,0                                                 |
| 2      | 130            | 8           | 16 | 0,31                   | 0,14 | 9036                         | 10810                                      | 32,5                                                 |
| 3      | 82             | 4           | 8  | 0,62                   | 0,29 | 14465                        | 17085                                      | 102,5                                                |

TDH - tempo de detenção hidráulica; V - velocidade ascensional do líquido; SST - sólidos suspensos totais; DQO - demanda química de oxigênio; COV - carga orgânica volumétrica.

Foram coletadas amostras do afluente e efluentes dos reatores R1 e R2, semanalmente e determinados nessas amostras: nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org), fósforo total (P-total), Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu e Mn. O nitrogênio amoniacal (N-am) foi determinado duas vezes por semana.

Para a obtenção de extrato para a determinação de P-total, Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Fe e Mn foi utilizado a digestão em bloco com ácido nítrico e perclórico e posterior utilização do método colorimétrico empregando metavanadato e molibdato de amônio, para o P-total, e posterior leitura em espectrofotômetro de absorção atômica para os demais nutrientes (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Para a obtenção de extrato para a determinação de NTK, utilizou-se a digestão em bloco com ácido sulfúrico e mistura digestora e posterior utilização do método semi-micro Kjeldahl. Para o N-am, também foi utilizado o método semi-micro Kjeldahl (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Os coliformes totais e termotolerantes foram determinados duas vezes por ensaio utilizando-se a técnica dos tubos múltiplos conforme descrito por APHA, AWWA, WEF (2005).

As temperaturas médias do ar referentes aos períodos dos ensaios do experimento foram obtidas na Estação Agroclimatológica do Departamento de Ciências Exatas da FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foi realizada análise de variância dos valores obtidos por meio do teste F e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5%, considerando-se o delineamento inteiramente casualizado, com três tratamentos (ensaios 1, 2 e 3) e diferentes

números de repetições para cada atributo avaliado, de acordo com a frequência de amostragem e período de operação dos reatores UASB. Para o cálculo das eficiências de remoção dos atributos analisados, foram considerados apenas os valores positivos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de P-total, NTK, N-org, e N-am no afluente variaram de 557 a 1187 mg L<sup>-1</sup>, 719 a 880 mg L<sup>-1</sup>, 362 a 592 mg L<sup>-1</sup> e de 126 a 517 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, nos ensaios 1, 2 e 3 (Tabela 2).

O aumento dos valores de N-am do afluente para os efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, no ensaio 1, foram devido a amonificação e também a volatilização de amônia no tanque de armazenamento existente nas instalações de confinamento onde foi coletada a água residuária de suinocultura, cujo tempo de permanência era de alguns dias. Com a mudança de local de coleta dos dejetos, em que o tempo de armazenamento era bem inferior, no máximo um dia, feita a partir do ensaio 2, os valores de N-am diminuíram no afluente e nos efluentes dos reatores UASB ( $p < 0,01$ ) (Tabela 2).

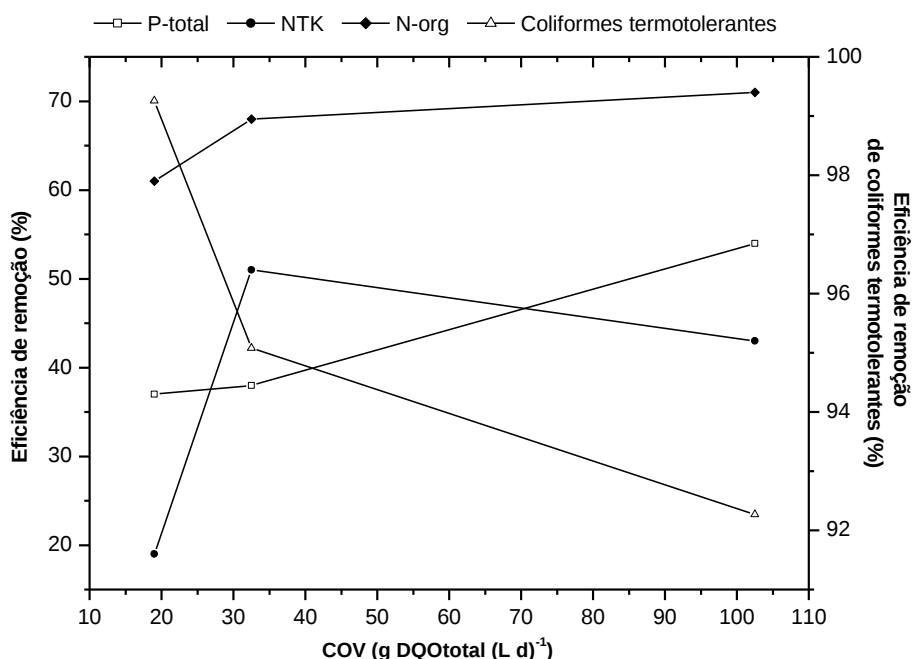
Conforme observado por Duda e Oliveira (2009) e também neste trabalho, as concentrações de N-am, nos efluentes do R1 e R2, não aumentaram proporcionalmente a redução na concentração de N-org, indicando que maior a quantidade de N-org ficou retida no lodo dos reatores, principalmente no R1.

As eficiências médias de remoção de P-total e N-org no conjunto de reatores UASB (R1+R2) não diferiram significativamente entre os ensaios ( $p > 0,05$ ), ou seja, o aumento da COV, de 19,0 para 102,5 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>, e a diminuição do TDH, de 12 para 4 h no R1, não prejudicaram na remoção desses nutrientes (Tabela 2 e Figura 2).

**TABELA 2.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura média do ar, da carga orgânica volumétrica (COV) e das concentrações de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2), nos ensaios 1, 2 e 3.

| Atributos                        | Amostras           | Ensaio |        |         | C.V. (%) | Teste F |
|----------------------------------|--------------------|--------|--------|---------|----------|---------|
|                                  |                    | 1      | 2      | 3       |          |         |
| Temperatura (°C)                 | -                  | 21,4 b | 24,3 a | 20,9 b  | 11       | 58,4**  |
| COV                              | R1                 | 19,0 b | 32,5 b | 102,5 a | 70       | 58,0**  |
| (g DQOtotal(L d) <sup>-1</sup> ) | R2                 | 4,5 b  | 3,3 b  | 10,3 a  | 97       | 10,5**  |
| P-total                          | Afluente           | 798 ab | 557 b  | 1187 a  | 57       | 5,6**   |
|                                  | mg L <sup>-1</sup> |        |        |         |          |         |
|                                  | R1                 | 706 a  | 349 b  | 519 ab  | 65       | 4,6**   |
|                                  | R2                 | 501    | 332    | 464     | 62       | 1,8 ns  |
|                                  | R1                 | 24     | 36     | 49      | 57       | 2,2 ns  |
|                                  | E (%)              |        |        |         |          |         |
|                                  | R2                 | 27     | 13     | 20      | 70       | 2,2 ns  |
|                                  | R1+R2              | 37     | 38     | 54      | 52       | 1,9 ns  |
| NTK                              | Afluente           | 880    | 719    | 725     | 47       | 0,6 ns  |
|                                  | mg L <sup>-1</sup> |        |        |         |          |         |
|                                  | R1                 | 768 a  | 300 b  | 308 b   | 31       | 24,1**  |
|                                  | R2                 | 705 a  | 342 b  | 410 b   | 35       | 10,3**  |
|                                  | R1                 | 17 b   | 59 a   | 58 a    | 65       | 11,9**  |
|                                  | E (%)              |        |        |         |          |         |
|                                  | R2                 | 14     | -      | -       | -        | -       |
|                                  | R1+R2              | 19 b   | 51 a   | 43 ab   | 73       | 5,7**   |
| N-org                            | Afluente           | 362    | 592    | 466     | 82       | 1,0 ns  |
|                                  | mg L <sup>-1</sup> |        |        |         |          |         |
|                                  | R1                 | 244 a  | 124 ab | 44 b    | 95       | 3,7**   |
|                                  | R2                 | 147    | 71     | 95      | 120      | 0,8 ns  |
|                                  | R1                 | 41     | 56     | 78      | 66       | 2,5 ns  |
|                                  | E (%)              |        |        |         |          |         |
|                                  | R2                 | 38     | 41     | -       | 89       | 1,4 ns  |
|                                  | R1+R2              | 61     | 68     | 71      | 41       | 0,3 ns  |
| N-am                             | Afluente           | 517 a  | 126 b  | 258 b   | 33       | 27,6**  |
|                                  | mg L <sup>-1</sup> |        |        |         |          |         |
|                                  | R1                 | 525 a  | 179 b  | 264 b   | 36       | 16,8**  |
|                                  | R2                 | 560 a  | 272 b  | 320 b   | 26       | 19,1**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.



**FIGURA 2.** Eficiências médias de remoção de NTK, N-org, P-total e coliformes termotolerantes para o sistema de tratamento anaeróbio, em série, com os reatores UASB (R1 e R2), em função da COV aplicada no R1.

Para o NTK as maiores eficiências médias de remoção no conjunto R1+R2, de 51 e 43%, foram no ensaio 2 e 3, nos quais ocorreram aumentos acentuados nas concentrações de SST do afluyente (Tabela 1) e quando as concentrações de N-org foram mais altas do que as de N-am no afluyente. Assim, as remoções de NTK podem ser atribuídas à maior retenção de sólidos suspensos orgânicos nitrogenados no lodo dos reatores, visto que a quantidade de nitrogênio amonificado foi inferior à de N-org removido (Tabela 2).

Os valores médios das eficiências de remoção de NTK, N-org e P-total no conjunto R1+R2, variaram de 19 a 51%; de 61 a 71% e de 37 a 54%, respectivamente, e não foram influenciadas pela diminuição do TDH 36 para 12 h (Tabela 1 e Figura 2). Oliveira e Santana (2011) obtiveram eficiências de remoção de NTK, N-org e P-total similares e pouco superiores, de 21 a 63%, de 43 a 84% e 28 a 57%, respectivamente, com TDH variando de 18 a 39 h no conjunto de reatores UASB, em série, em escala piloto, tratando águas residuárias de suinocultura com

COV de 14,8 e 24,4 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1. Os autores concluíram que com a diminuição do TDH, as remoções de NTK, N-org e P-total diminuíram. No presente trabalho não foram observadas diminuições significativas ( $p > 0,05$ ) nas eficiências de remoção desses nutrientes, com diminuição do TDH de 24 para 12 h no conjunto de reatores UASB (R1+R2) (Tabela 2), indicando que nessa faixa de TDH, no R1 e R2, e as velocidades ascensionais aplicadas (Tabela 1) não afetaram a retenção de sólidos no lodo, e consequentemente, desses nutrientes.

Duda e Oliveira (2011) obtiveram eficiências médias de remoção de NTK e P-total de 65 e 49%, respectivamente, em um reator UASB (R1) seguido por um filtro anaeróbio (R2), em escala piloto, com TDH de 17,8 h e tratando águas residuárias de suinocultura com COV de 26,3 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1. No presente estudo, com COV e TDH similar foram observados valores menores de remoção de NTK e P-total de 51 e 38%, respectivamente, o que indica que a inclusão de um filtro anaeróbio contribuiu para o aumento nos valores médios das eficiências de remoção desses nutrientes. Também, Duda e Oliveira (2011) utilizaram peneira de malha quadrada de 3 mm para peneirar o afluente, neste trabalho foi utilizada malha de 1,3 mm, o que diminuiu a retenção no lodo dos reatores de sólidos suspensos contendo nitrogênio e fósforo.

Em um reator UASB (15 L) com TDH de 72 h e COV de 4,0 g DQO<sub>total</sub>(L d)<sup>-1</sup>, Deng et al. (2008) obtiveram eficiências de remoção de NTK e P-total de 19 e 65%, respectivamente. Valores similares e superiores foram obtidos neste trabalho, de 19 e 37%, respectivamente, com TDH de 36 h e COV de 19,0 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1. Segundo os autores, a maior eficiência de remoção de P-total obtida, foi decorrente da sedimentação de sólidos e precipitação com alumínio, cálcio, ferro ou magnésio, e também em virtude da formação de fosfina em condições anaeróbias. No entanto, a baixa remoção de NTK foi em virtude do arraste de sólidos suspensos nitrogenados e do nitrogênio presente na forma de estrovita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) no efluente anaeróbio.

No presente trabalho, as baixas eficiências de remoção de NTK e P-total no ensaio 1 podem estar relacionados com os menores valores de SST no afluente, pois a diminuição do TDH e consequente aumento da velocidade ascensional do

líquido (Tabela 1), não ocasionaram a diminuição da remoção de nitrogênio e fósforo (Tabela 2).

As concentrações médias de Ca, Mg, Na e K no afluente variaram de 233,3 a 323,0 mg L<sup>-1</sup>, de 46,8 a 81,5 mg L<sup>-1</sup>, de 65,0 a 72,8 mg L<sup>-1</sup> e de 151,3 a 228,4 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 3), similares aos valores observados por Abreu Neto e Oliveira (2009) e Duda e Oliveira (2009).

**TABELA 3.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações de Ca, Mg, Na e K no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3.

| Atributos | Amostras           | Ensaio   |         |         | C.V. (%) | Teste F |        |
|-----------|--------------------|----------|---------|---------|----------|---------|--------|
|           |                    | 1        | 2       | 3       |          |         |        |
| Ca        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 259,9   | 233,3   | 323,0    | 68      | 0,7 ns |
|           |                    | R1       | 192,0   | 101,5   | 135,9    | 78      | 2,8 ns |
|           |                    | R2       | 163,0   | 125,4   | 135,1    | 84      | 0,5 ns |
|           | E (%)              | R1       | 31      | 43      | 50       | 69      | 2,3 ns |
|           |                    | R2       | 21      | -       | 10       | 109     | 1,9 ns |
|           |                    | R1+R2    | 37      | 33      | 54       | 64      | 2,1 ns |
| Mg        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 81,5 a  | 46,8 b  | 66,0 ab  | 40      | 7,6**  |
|           |                    | R1       | 65,0 a  | 29,7 b  | 38,7 b   | 51      | 10,3** |
|           |                    | R2       | 63,6 a  | 28,1 b  | 32,6 b   | 45      | 15,7** |
|           | E (%)              | R1       | 23      | 30      | 35       | 81      | 1,0 ns |
|           |                    | R2       | 10      | 13      | 21       | 127     | 1,5 ns |
|           |                    | R1+R2    | 24 b    | 34 ab   | 46 a     | 67      | 5,7**  |
| Na        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 72,8    | 65,0    | 65,7     | 20      | 1,8 ns |
|           |                    | R1       | 62,2 a  | 44,0 b  | 48,9 b   | 21      | 12,7** |
|           |                    | R2       | 63,2 a  | 42,6 b  | 44,8 b   | 18      | 26,2** |
|           | E (%)              | R1       | 16 b    | 32 a    | 25 ab    | 59      | 7,2**  |
|           |                    | R2       | -       | 8       | 3        | 113     | 1,3 ns |
|           |                    | R1+R2    | 14 b    | 34 a    | 31 a     | 53      | 12,9** |
| K         | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 228,4 a | 151,3 b | 173,0 b  | 31      | 8,7**  |
|           |                    | R1       | 195,9 a | 87,0 b  | 115,5 b  | 32      | 26,6** |
|           |                    | R2       | 186,6 a | 92,5 b  | 105,7 b  | 37      | 17,6** |
|           | E (%)              | Afluente | 19 b    | 36 a    | 29 ab    | 72      | 4,0*   |
|           |                    | R1       | 13      | -       | 12       | 127     | 0,1 ns |
|           |                    | R2       | 22 b    | 34 ab   | 46 a     | 67      | 5,7**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

No sistema de tratamento anaeróbio (R1+R2), as eficiências médias de remoção de Mg, Na e K aumentaram ( $p < 0,01$ ) de 24 para 46%; de 14 para 31% e de 22 para 46%; respectivamente, com o aumento da COV de 19,0 para 102,5 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> e diminuição do TDH, de 12 para 4 h no R1. Esses acréscimos, da mesma forma que para o NTK, podem ser atribuídos aos aumentos nas concentrações de SST do afluyente nos ensaios 2 e 3 (Tabelas 1 e 3). Para o Ca, não houve diferença significativa de remoção entre os ensaios, assim como para o P-total, visto que a remoção de ambos podem estar associado à formação de precipitados, como por exemplo de hidroxiapatita, que ficam retidos na manta de lodo dos reatores UASB, fato também observado por Deng et al. (2008).

Em trabalho realizado por Abreu Neto e Oliveira (2009), utilizando um reator compartimentado (ABR) seguido de reator UASB com TDH de 29,4 h e COV de 13,4 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no R1, verificou-se que no sistema de tratamento anaeróbio, as eficiências médias de remoção de Ca, Mg, Na e K foram de 63, 42, 0 e 19%, respectivamente. As eficiências de remoção verificadas neste trabalho foram maiores e similares aos obtidos por Abreu Neto e Oliveira (2009), indicando que mesmo aplicando-se TDH menor, de 12 h no conjunto de reatores UASB, e maior valor de COV de 102,5 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no R1, não prejudicaram na remoção desses nutrientes.

As concentrações médias de Zn, Cu, Fe e Mn no afluyente variaram de 27,7 a 54,9 mg L<sup>-1</sup>, de 4,4 a 9,6 mg L<sup>-1</sup>, de 11,6 a 40,5 mg L<sup>-1</sup> e de 3,2 a 8,2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 4), valores similares foram observados por Abreu Neto e Oliveira (2009) e Duda e Oliveira (2009). As variações na composição de dejetos da suinocultura ocorrem principalmente em virtude do manejo nutricional adotado e da fase de vida dos animais e da diluição dos dejetos (LUDKE; LUDKE, 2002).

No sistema de tratamento anaeróbio (R1+R2) as eficiências médias de remoção de Zn, Cu, Fe e Mn foram de 51 a 64%; de 48 a 63%; de 59 a 65% e de 47 a 54%; respectivamente, e não diferiram significativamente entre os ensaios ( $p > 0,05$ ), indicando que com o aumento da COV de 19,0 para 102,5 g DQOtotal (L

d)<sup>-1</sup> e diminuição do TDH de 12 para 4 h no R1 não prejudicaram a remoção desses nutrientes (Tabela 4).

**TABELA 4.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações de Zn, Cu, Fe e Mn no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros | Amostras           | Ensaio   |        |        | C.V. (%) | Teste F |        |
|------------|--------------------|----------|--------|--------|----------|---------|--------|
|            |                    | 1        | 2      | 3      |          |         |        |
| Zn         | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 54,9   | 27,7   | 31,2     | 115     | 1,8 ns |
|            |                    | R1       | 28,4 a | 6,3 b  | 9,3 b    | 100     | 8,0**  |
|            |                    | R2       | 26,6 a | 6,5 b  | 9,7 b    | 83      | 4,1*   |
|            | E (%)              | R1       | 37 b   | 52 ab  | 63 a     | 60      | 3,5*   |
|            |                    | R2       | 35     | -      | -        | -       | -      |
|            |                    | R1+R2    | 54     | 51     | 64       | 45      | 0,5 ns |
| Cu         | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 9,6    | 4,4    | 4,6      | 123     | 2,2 ns |
|            |                    | R1       | 7,5 a  | 1,0 b  | 1,2 ab   | 175     | 4,1*   |
|            |                    | R2       | 3,2    | 0,8    | 1,5      | 113     | 1,1 ns |
|            | E (%)              | R1       | 34     | 47     | 51       | 86      | 1,0 ns |
|            |                    | R2       | 35     | 34     | -        | 75      | 0,4 ns |
|            |                    | R1+R2    | 63     | 48     | 50       | 58      | 1,0 ns |
| Fe         | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 32,4 a | 11,6 b | 40,5 a   | 87      | 5,0**  |
|            |                    | R1       | 19,5 a | 5,0 b  | 10,8 ab  | 133     | 3,3*   |
|            |                    | R2       | 16,7   | 4,5    | 14,4     | 93      | 1,1 ns |
|            | E (%)              | R1       | 42,3   | 51,6   | 63,0     | 59      | 1,9 ns |
|            |                    | R2       | 37,8   | 32,0   | -        | 75      | 0,4 ns |
|            |                    | R1+R2    | 60     | 65     | 59       | 39      | 0,1 ns |
| Mn         | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 3,2 b  | 5,4 ab | 8,2 a    | 74      | 7,9**  |
|            |                    | R1       | 2,2    | 1,9    | 3,2      | 86      | 1,1 ns |
|            |                    | R2       | 1,9    | 2,1    | 3,5      | 114     | 1,4 ns |
|            | E (%)              | Afluente | 38,2   | 49,8   | 54,0     | 64      | 1,4 ns |
|            |                    | R1       | 33,1   | -      | -        | -       | -      |
|            |                    | R2       | 54     | 47     | 51       | 49      | 0,4 ns |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Segundo Hawari e Mulligan (2007), a biomassa microbiana pode ser considerada um trocador de íons de origem biológica. Dois diferentes processos podem estar envolvidos nas trocas dos íons metálicos entre biomassa viável e não

viável. O primeiro processo é independente da atividade metabólica celular, e é referida como bioissorção ou troca passiva, pois os íons metálicos ficam na superfície da célula. O outro processo envolve a passagem dos íons metálicos através da membrana, este processo é conhecido como intracelular ou bioacumulação.

Porém, no efluente do R2 verificaram-se concentrações maiores de Zn, Cu, Fe e Mn do que às obtidas no efluente do R1, no ensaio 3 (Tabela 4). Nessa condição operacional, R2 contribuiu para o decréscimo das eficiências de remoção do sistema de tratamento (R1+R2), em virtude da diminuição do TDH, de 16 para 8 h e do aumento da COV, de 3,3 para 10,3 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> (Tabelas 1 e 2).

Com TDH de 17,8 h e COV de 26,3 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1, Duda e Oliveira (2011), obtiveram remoções de Cu e Zn superiores a 60 e 90%, respectivamente, valores maiores do que os obtidos no presente estudo, de 54 e 64%, respectivamente, indicando assim, que a inclusão de um filtro anaeróbio contribuiu também para o aumento das remoções desses metais.

Os valores médios dos números de coliformes termotolerantes no afluente e nos efluentes dos reatores UASB R1 e R2 foram de 2,25E+06 a 2,20E+07 NMP 100mL<sup>-1</sup>; 7,50E+05 a 1,85E+07 NMP 100mL<sup>-1</sup> e de 8,90E+04 a 1,70E+06 NMP 100mL<sup>-1</sup>, respectivamente, durante os ensaios 1, 2 e 3 (Tabela 5).

No conjunto de reatores UASB (R1+R2), as eficiências médias de remoção de coliformes termotolerantes foram de 99,26; 95,08 e 92,27% nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente, e diminuíram a medida que as COV aumentaram de 19,0 para 95,2 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> e os TDH diminuíram de 12 para 4 h no R1 (Tabela 2 e Figura 2).

Com um conjunto de reatores anaeróbios compartimentados (ABR) e UASB, em série, em escala piloto tratando águas residuárias de suinocultura, Abreu Neto e Oliveira (2009) observaram diminuição na remoção de coliformes termotolerantes similares às encontradas no presente trabalho de 99,65 para 92,78% com a diminuição do TDH de 73,6 para 29,4 h e aumento da COV no R1 de 11,5 para 13,4 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>, demonstrando que o TDH é o parâmetro limitante para a remoção de coliformes.

**TABELA 5.** Valores médios e coeficiente de variação (C.V.) de coliformes totais e termotolerantes, no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1, 2 e 3.

| Atributos                  |                          | Amostras | Ensaio   |          |          |
|----------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                            |                          |          | 1        | 2        | 3        |
| Coliformes totais          | NMP 100 mL <sup>-1</sup> | Afluente | 1,35E+07 | 2,65E+06 | 7,70E+07 |
|                            |                          | R1       | 1,60E+06 | 2,25E+06 | 1,90E+07 |
|                            |                          | R2       | 1,55E+05 | 2,10E+05 | 8,20E+06 |
|                            | E (%)                    | R1       | 88,10    | 15,09    | 75,32    |
|                            |                          | R2       | 90,31    | 90,67    | 56,84    |
|                            |                          | R1+R2    | 98,85    | 92,08    | 89,35    |
| Coliformes termotolerantes | NMP 100 mL <sup>-1</sup> | Afluente | 1,20E+07 | 2,25E+06 | 2,20E+07 |
|                            |                          | R1       | 7,50E+05 | 2,05E+06 | 1,85E+07 |
|                            |                          | R2       | 8,90E+04 | 1,11E+05 | 1,70E+06 |
|                            | E (%)                    | R1       | 88,13    | 8,89     | 15,91    |
|                            |                          | R2       | 93,72    | 94,61    | 90,81    |
|                            |                          | R1+R2    | 99,26    | 95,08    | 92,27    |

Mesmo alcançando eficiências de remoção, no sistema de tratamento anaeróbio em série de até 99,26%, as concentrações de coliformes termotolerantes permaneceram acima de 10<sup>4</sup> NMP 100 mL<sup>-1</sup>, e com isso não foi possível atingir valores que permitam a utilização do efluente tratado na irrigação, de acordo com referências na legislação Brasileira (BRASIL, 2005) e nas diretrizes da Organização Mundial de Saúde (WHO, 2006). Para isso, será necessário o pós-tratamento do efluente anaeróbio para atender aos requisitos microbiológicos ambientais legais.

## CONCLUSÃO

No sistema de tratamento anaeróbio composto por dois reatores UASB em série, foi possível obter eficiências médias de remoção acima de 50% para P-total, N-org, Ca, Zn, Cu, Fe e Mn e de coliformes termotolerantes de 92%, com TDH baixo de 12 h, e COV alta no R1, de 102,5 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>.

Mesmo com a diminuição do TDH e com a aplicação de elevadas cargas orgânicas, no conjunto de reatores UASB instalados em série, as eficiências de remoção de nutrientes foram estáveis.

## REFERÊNCIAS

ABREU NETO, M.; OLIVEIRA, R. A. de. Remoção de matéria orgânica, de nutrientes e de coliformes no processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v. 29, n. 1, p. 148-161, 2009.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Brasília, BR, 2005. 23 p.

CHERNICHARO, C.A.L.de. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

DENG, L. W.; ZHENG, P.; CHEN, Z. A.; MAHMOOD, Q. Improvement in post-treatment of digested swine wastewater. **Bioresource Technology**, v.99, n.8, p.3136-3145, 2008.

DUDA, M. R.; OLIVEIRA, R. A. de. Reatores anaeróbios operados em batelada sequencial seguidos de lagoas de polimento para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. Parte II: remoção de nutrientes e coliformes. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.29, n.1, p.135-147, 2009.

DUDA, M. R.; OLIVEIRA, R. A. de. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator UASB e filtro anaeróbio em série seguidos de filtro biológico percolador. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.16, n.1, p.91-100, 2011.

HAWARI, A. H., MULLIGAN, C. N. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. **Process Biochemistry**, v.41, p.187-198, 2007.

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

IBGE. Fundação instituto brasileiro de geografia e estatística. Disponível em: <http://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 04 nov 2013.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5485-5489, 2009.

LUDKE, J. V.; LUDKE, M. C. M. do. Preservação ambiental. **Suinocultura Industrial**, v.25, n.2, p.10-14, 2002.

MASSÉ, I.; CROTEAU, F.; MASSÉ, L. The fate of crop nutrients during digestion of swine manure in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors. **Bioresource Technology**, v.98, p.2.819-2.823, 2007.

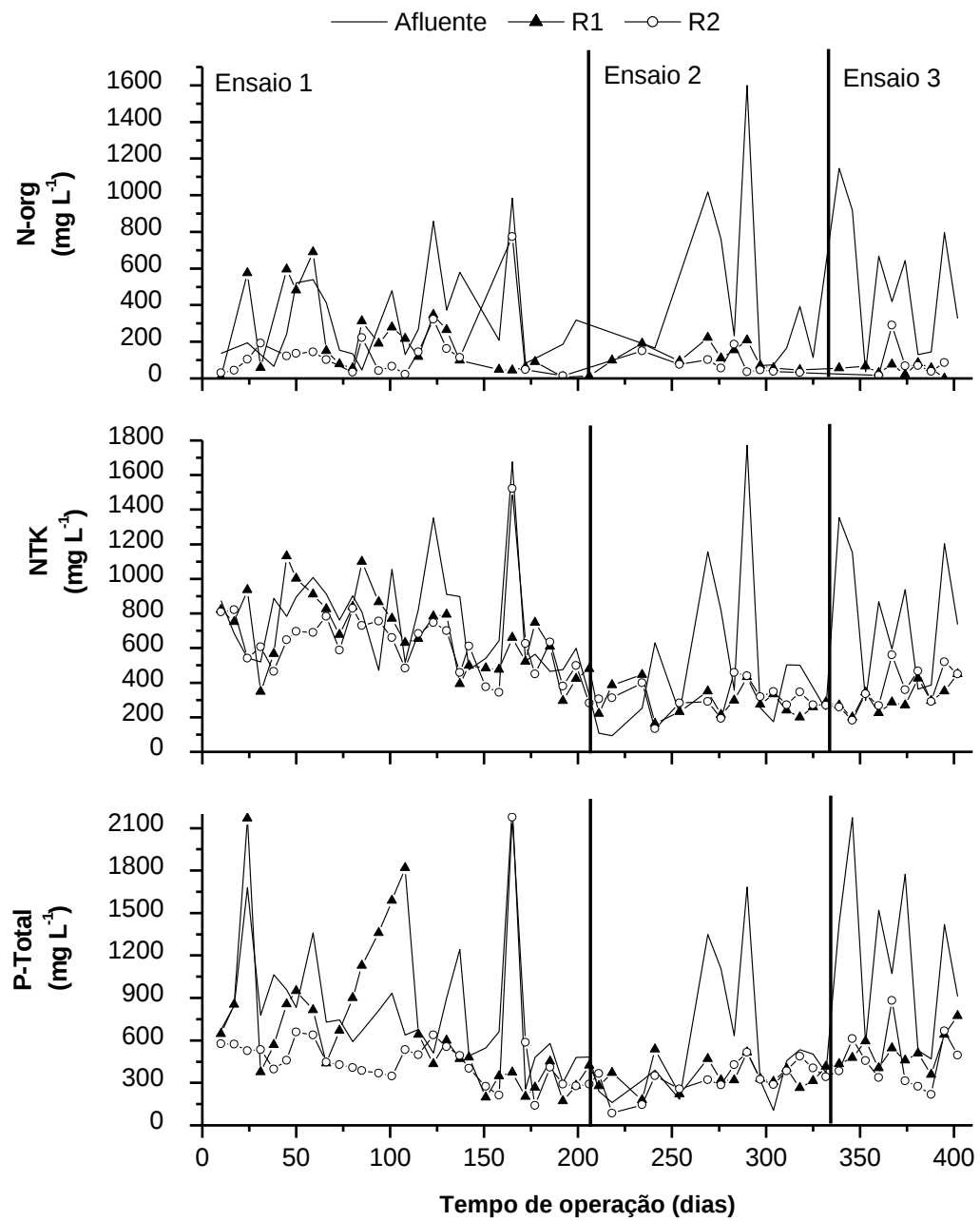
OLIVEIRA, R. A. de; SANTANA, A. M. de. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios seguidos de reator operado em batelada sequencial (RBS). **Engenharia Agrícola**, v.31, n.1, p.178-192, 2011.

SANTANA, A. M. de; OLIVEIRA, R. A. de. Desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.25, n.3, p.817-830, 2005.

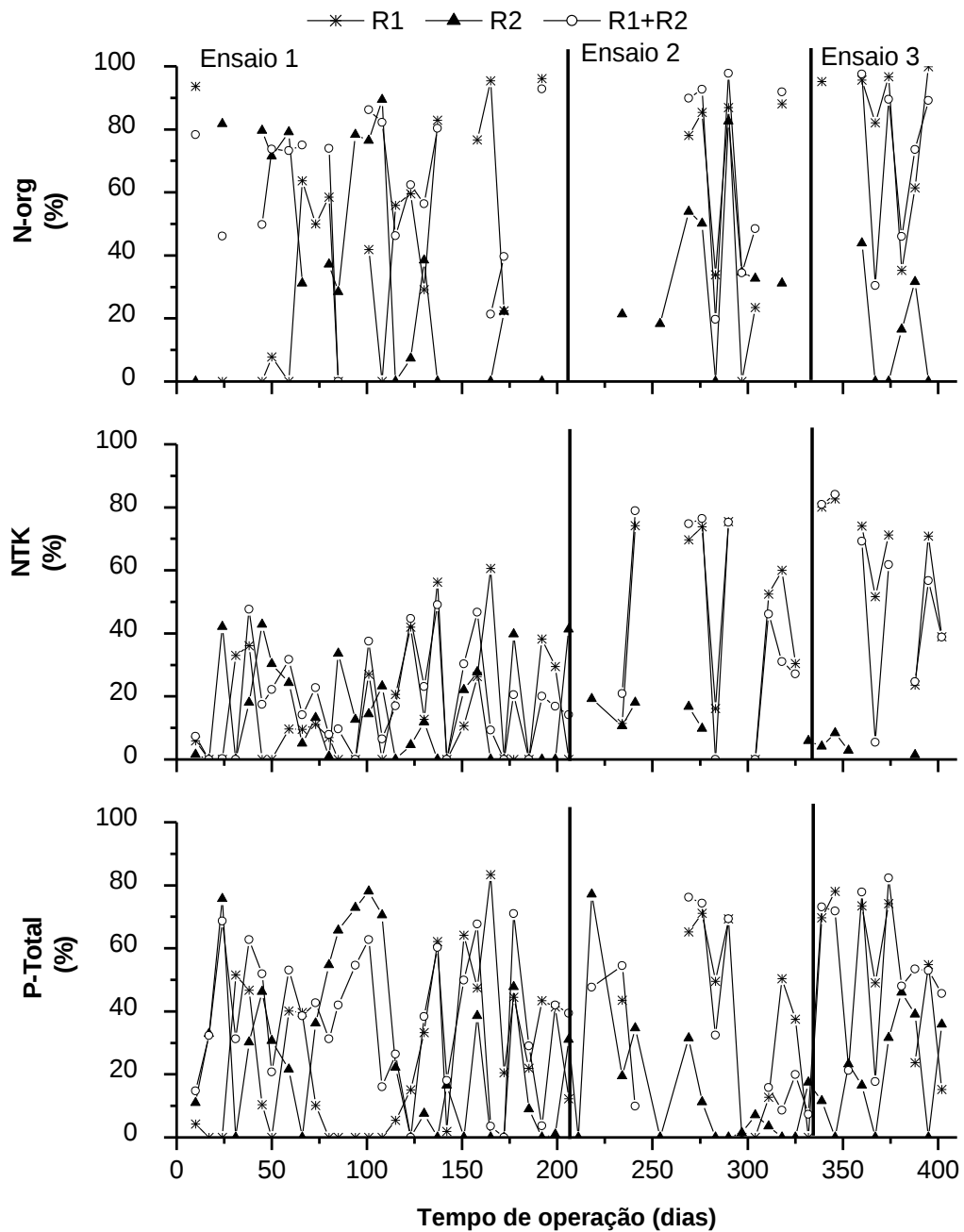
URBINATI, E.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. de. Performance of UASB reactors in two stages under different HTR and OLR treating residual waters of swine farming. **Engenharia Agrícola**, v.33, n.2, p.367-378, 2013.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater**. Geneva, 2006. 4v. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/wastewater/gsuww/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/wastewater/gsuww/en/index.html)>. Acesso em: 04 nov 2013.

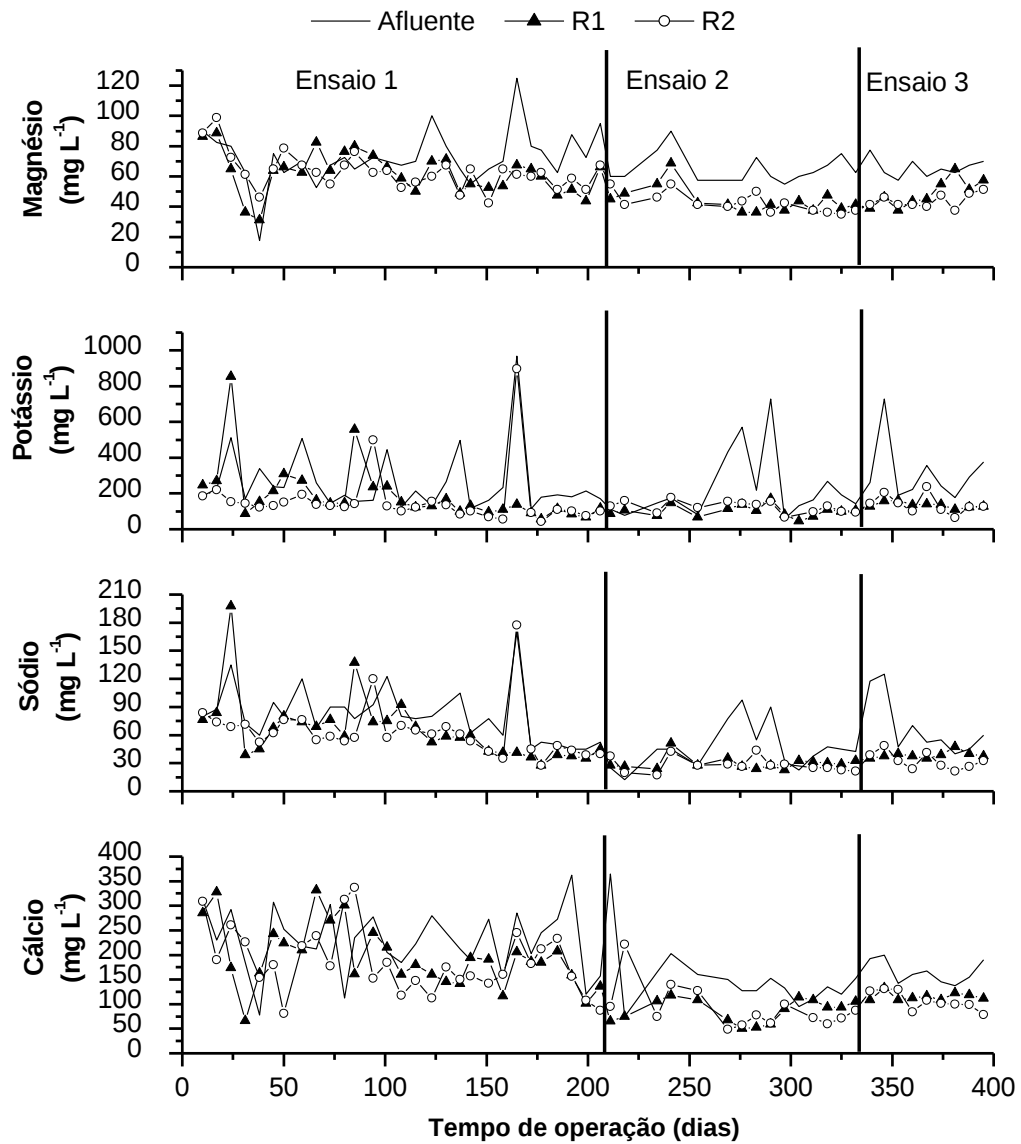
## **APÊNDICES**



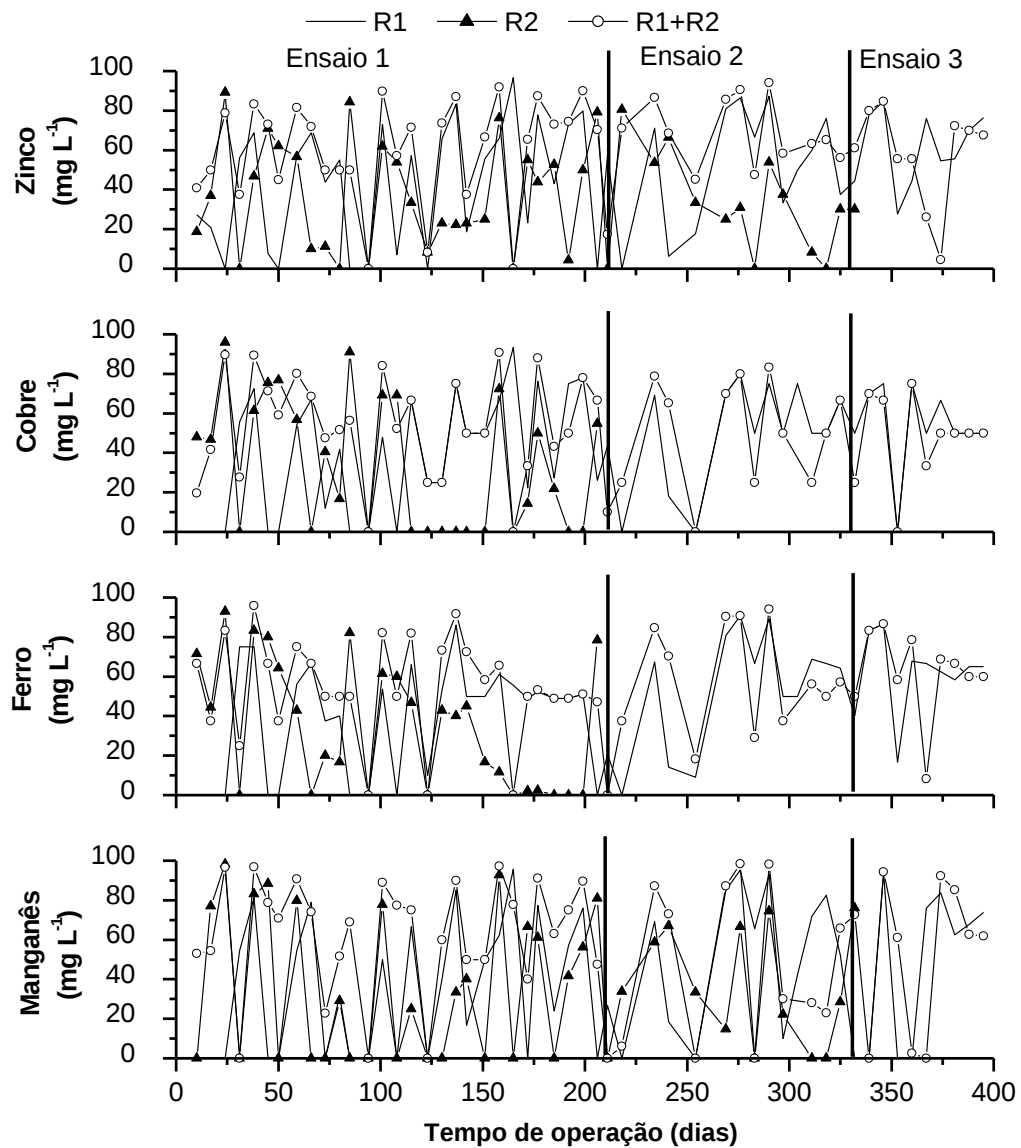
**APÊNDICE 1A.** Concentrações de nitrogênio orgânico (N-org), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e de fósforo total (P-total) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1, 2 e 3.



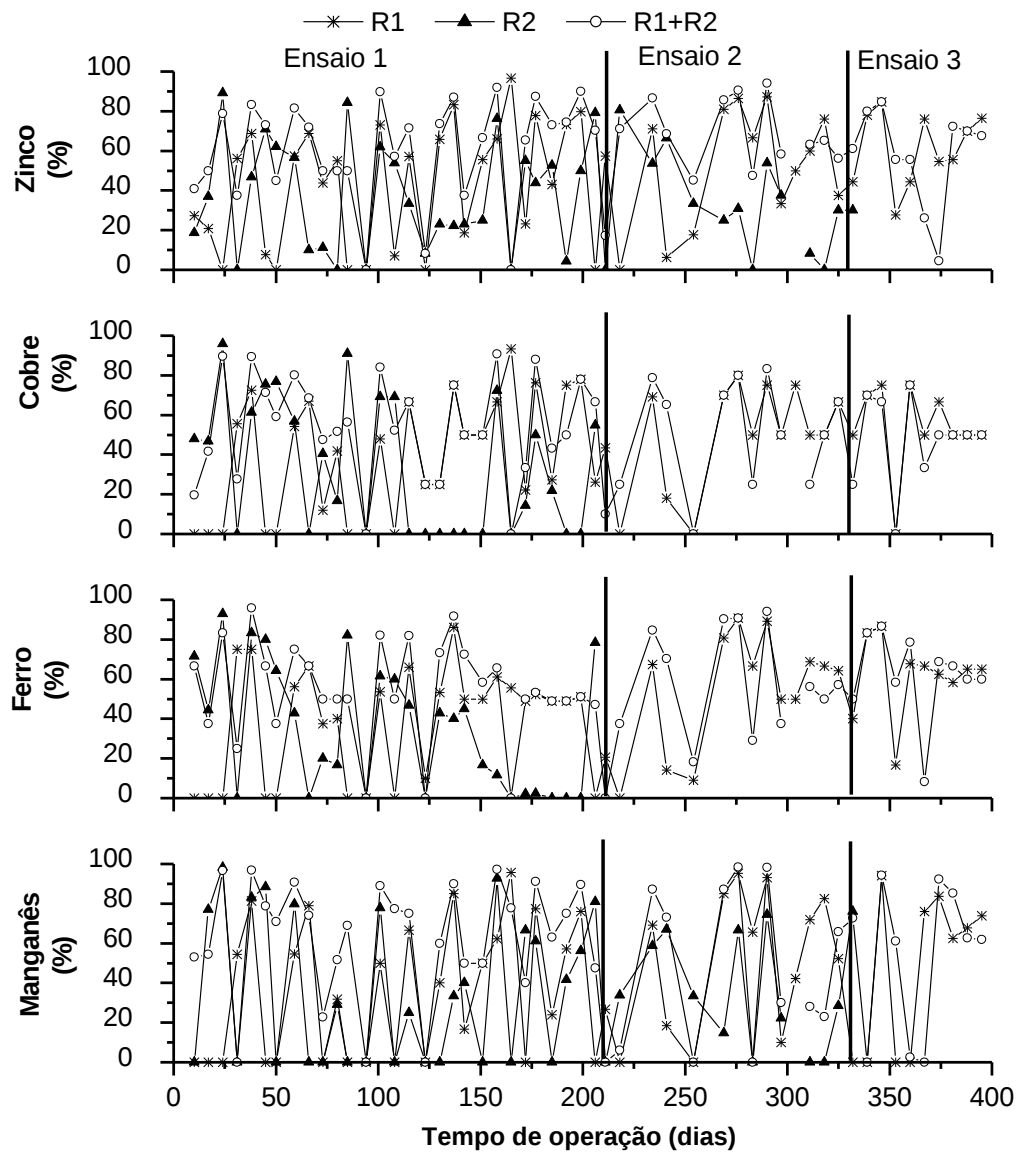
**APÊNDICE 2A.** Eficiências de remoção de nitrogênio orgânico (N-org), nitrogênio total Kjedahl (NTK) e de fósforo total (P-total) nos reatores UASB R1, R2 e no conjunto de reatores R1+R2, nos ensaios 1, 2 e 3.



**APÊNDICE 3A.** Concentrações de magnésio, potássio, sódio e cálcio do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1, 2 e 3.



**APÊNDICE 4A.** Concentrações de zinco, cobre, ferro e manganês do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1, 2 e 3.



**APÊNDICE 5A.** Eficiências de remoção de zinco, cobre, ferro e manganês nos reatores UASB R1, R2 e no conjunto de reatores R1+R2, nos ensaios 1, 2 e 3.

## CAPÍTULO 4 – TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO DESPOLPAMENTO DE FRUTOS DO CAFEIRO POR VIA ÚMIDA EM REATORES ANAERÓBIOS EM SÉRIE

**RESUMO** – O objetivo do presente trabalho foi avaliar o desempenho de um sistema de tratamento anaeróbio composto por dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), instalados em série, em escala de bancada tratando água residuária do despolpamento de frutos do cafeeiro. Os tempos de detenção hidráulico (TDH) aplicados no primeiro e segundo reator UASB (R1 e R2) foram, respectivamente, de 72 e 170 h, e as cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas variaram de 3,3 a 5,3 e de 1,2 a 2,7 g DQO total (L d)<sup>-1</sup>, respectivamente. As eficiências médias de remoção de DQO total, sólidos suspensos totais (SST) e fenóis totais no sistema de tratamento foram, respectivamente, de 64 a 92%, 60 a 78% e de 52 a 63%; com conversão de DQO removida a metano de até 0,175 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida d)<sup>-1</sup> nos reatores UASB (R1+R2). A utilização do segundo reator, em série, foi importante para manter as altas eficiências de remoção estáveis, principalmente quando ocorreram distúrbios no primeiro reator.

**Palavras-chave:** demanda química de oxigênio, fenóis, metano, reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo, sólidos suspensos

## TREATMENT OF WASTEWATER FROM COFFEE BEAN PROCESSING USING ANAEROBIC REACTORS IN SERIES

**ABSTRACT** – The aim of this study was to evaluate the performance of an anaerobic treatment system composed of two upflow anaerobic sludge blanket (UASB) in series, in bench scale treating coffee bean processing wastewater. The hydraulic retention time (HRT) applied in the first and second UASB reactor (R1 and R2) were, respectively, 72 and 170 h, and the organic loading rate (OLR) applied ranged from 3.3 to 5.3 in R1 and 1.2 to 2.7 g COD (L d)<sup>-1</sup> in R2, respectively. The average removal efficiencies of total COD, total suspended solids (TSS) and total phenols were, respectively, 64-92%, 60-78% and 52-63%, with conversion of removed COD to methane up to 0,175 L CH<sub>4</sub> (g removedCOD d)<sup>-1</sup>. The use of the second reactor in series was important to maintain high efficiencies and stability, especially when disturbances occurred in the first reactor.

**Keywords:** chemical oxygen demand, phenols, methane, upflow anaerobic sludge blanket reactor, suspended solids

## INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e na safra 2013/2014 sua produção mundial está estimada em 146 milhões de sacas de 60 kg, sendo o Brasil responsável por um pouco mais de um terço da produção, cerca de 53,7 milhões, o que faz do país o maior produtor mundial de café (USDA, 2013).

O processamento do café por via úmida resulta em um produto de melhor qualidade se comparado com o processamento por via seca. Porém, as águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida são ricas em matéria orgânica e compostos tóxicos como o fenol, que quando lançadas sem tratamento no ambiente podem causar degradação dos solos, dos cursos de água e a contaminação do ar, pela emissão de gases devido às atividades bacterianas (CAMPOS; PRADO; PEREIRA, 2010; SELVAMURUGAN; DORAISAMY; MAHESWARI, 2010).

Para o tratamento destas águas residuárias a tecnologia dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) pode ser altamente eficiente na remoção das elevadas cargas orgânicas, de sólidos e compostos orgânicos tóxicos e na produção de metano para uso na secagem do café, conforme foi observado por Bruno e Oliveira (2008), Prado e Campos (2008) e Prado; Campos e Silva (2010). Com isso foi demonstrado que o tratamento anaeróbio possui elevada eficiência para a remoção de material orgânico, porém, não é adequado para remoção de nutrientes (PRADO; CAMPOS, 2008).

Uma limitação do tratamento de águas residuárias com concentrações elevadas de sólidos orgânicos biodegradáveis, como as águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida, em reatores anaeróbios em um estágio é a hidrólise lenta ou a rápida acidificação, com produção de grandes quantidades de ácidos graxos voláteis, os quais podem prejudicar a atividade das arqueias metanogênicas (BRUNO; OLIVEIRA, 2008).

No processo anaeróbio com dois reatores instalados em série, o primeiro reator é responsável pela retenção e hidrólise parcial da matéria orgânica particulada e o segundo para complementar a digestão dos compostos solúveis do afluente e dos formados no primeiro reator. Portanto, melhora-se a estabilidade,

facilita a operação e possibilita a redução do volume dos reatores (BOUALLAGUI et al., 2004).

Portanto, neste trabalho, avaliou-se o desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) instalados em série, no tratamento de águas residuárias do despulpamento de frutos do cafeeiro por via úmida, com diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV) e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 72 h no primeiro reator.

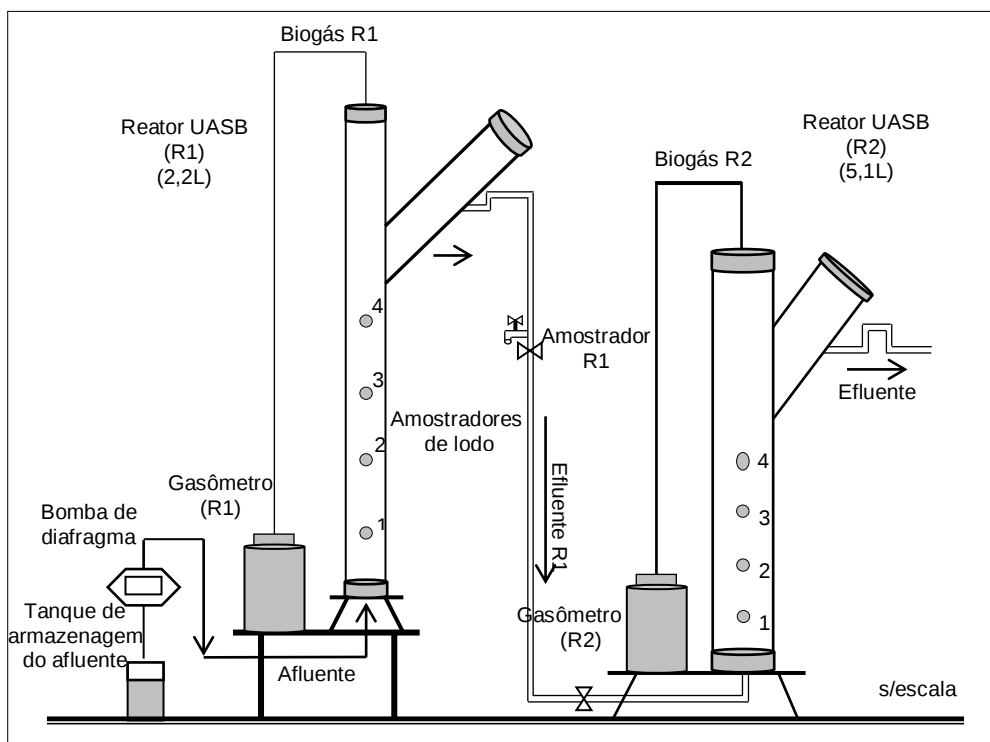
## **MATERIAL E MÉTODOS**

O trabalho foi realizado nas instalações experimentais e no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foi construído um sistema de tratamento composto por dois reatores UASB, em escala de bancada, instalados em série. Os reatores foram construídos com tubos de PVC e separador de fases não convencional, com ramificação na lateral em forma de “Y”, com ângulo de 45° em relação à vertical (Figura 1), conforme descrito por Haandel et al. (1999). Os volumes foram de 2,2 L para o primeiro reator (R1) com 50 mm de diâmetro e 1230 mm de altura; e de 5,1 L para o segundo reator (R2) com 75 mm de diâmetro e 1210 mm de altura. Para o monitoramento da produção de biogás, foram instalados gasômetros de fibra de vidro com volume de 35 L em cada reator.

Foi utilizado, como inóculo, lodo com concentrações de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) de 45,6 g L<sup>-1</sup> e 30,4 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, proveniente de um reator UASB em escala-piloto tratando águas residuárias de suinocultura. O volume de lodo colocado em cada reator UASB foi suficiente para preencher 30% do volume total.

O experimento teve início no dia 28/04/12 e término no dia 07/06/13, totalizando 406 dias de operação. As condições operacionais da partida e dos ensaios 1, 2 e 3 do experimento com o sistema de tratamento estão resumidas na Tabela 1.



**FIGURA 1.** Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC em escala de bancada.

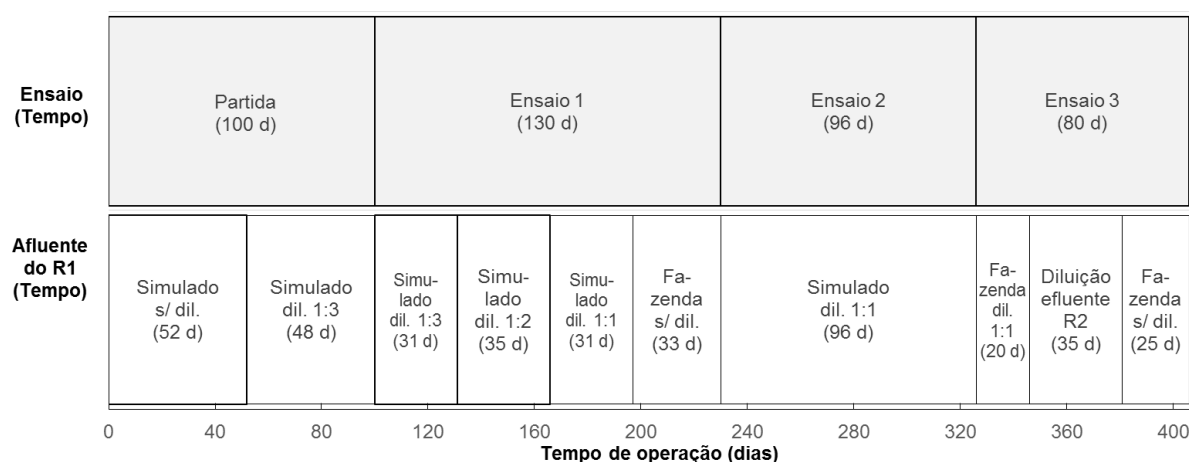
**TABELA 1.** Condições operacionais e características do afluente durante a partida dos reatores UASB (R1 e R2), em série, tratando água residuária despolpamento de frutos do cafeeiro.

| Ensaio  | Duração (dias) | Reator UASB |     | Afluente                     |                                            | COV<br>(g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) |
|---------|----------------|-------------|-----|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|         |                | TDH (horas) |     | SST<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | DQO<br>(mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) |                                                      |
|         |                | R1          | R2  | R1                           | R1                                         | R1                                                   |
| Partida | 100            | 72          | 170 | 1641                         | 10432                                      | 3,5                                                  |
| 1       | 130            | 72          | 170 | 1646                         | 12863                                      | 4,3                                                  |
| 2       | 96             | 72          | 170 | 927                          | 15908                                      | 5,3                                                  |
| 3       | 80             | 72          | 170 | 2284                         | 9807                                       | 3,3                                                  |

TDH - tempo de detenção hidráulica; SST - sólidos suspensos totais; DQO - demanda química de oxigênio; COV - carga orgânica volumétrica.

O experimento foi dividido em quatro ensaios, variando-se a carga orgânica volumétrica (COV) com o aumento da DQO total do afluente do reator UASB R1, conforme apresentado na Tabela 1.

Como afluente para alimentação contínua dos reatores na partida, durante 98 dias do ensaio 1, e em todo ensaio 2 (Figura 2) foi utilizada água residuária do despulpamento de frutos do cafeeiro preparada, adicionando-se 4 L de água a 1 kg de café (Arábica) em coco, o qual permaneceu imerso por 24 h. Em seguida, os grãos de café foram despulpados manualmente e mantidos em imersão por mais 1 h. Assim foi obtida água residuária simulada com características similares às do despulpamento dos frutos do cafeeiro por via úmida, realizado mecanicamente nas propriedades produtoras, principalmente com frutos cereja, após a colheita, conforme também foi proposto por Campos; Prado e Pereira (2010). Após este procedimento, o líquido foi peneirado em nylon com malha quadrada de 1,0 x 1,0 mm, visando à separação dos sólidos grosseiros, como cascas e pedaços de grãos de café, e armazenados sob refrigeração a 3°C. A água residuária obtida, com pH de aproximadamente 4,5; foi neutralizada com cal hidratada visando à obtenção de afluente com pH em torno de 7,0; o qual, era colocado diariamente no tanque de armazenamento do afluente do R1.



**FIGURA 2.** Diagrama esquemático com a duração dos ensaios, característica e diluição do afluente no reator UASB R1 no tratamento de águas residuárias do despulpamento de frutos de cafeeiro por via úmida.

No final do ensaio 1 e começo do ensaio 3 foi utilizada a água residuária proveniente da lavagem e despulpa dos grãos de café da fazenda Liberdade (Figura 2), localizada na região de Ribeirão Preto-SP, a qual foi coletado no começo da

safrade 2012 (junho) e armazenada sob congelamento. Após o descongelamento à temperatura ambiente o volume de afluente para uso diário, com pH de aproximadamente 3,9; também foi neutralizado com cal hidratada.

Optou-se se por iniciar a operação do reator com a água residuária de despulpamento de frutos do cafeeiro produzida pelo atritamento e descascamento manual dos grãos de café em coco sem diluição. Porém, após 40 dias de operação, foi observada acidificação dos reatores. A fim de recuperar o lodo dos reatores e evitar a falência do sistema, houve a diluição do afluente com água na proporção de 1:3 até o final da partida e início do ensaio 1, totalizando 79 dias. As diluições foram diminuindo para 1:2 e 1:1 até os 198 dias de operação do ensaio 1, em seguida foi utilizada água residuária bruta produzida pela fazenda até o final do ensaio, porém foi observado novamente acidificação dos reatores (Figura 2).

No ensaio 2 foi utilizada água residuária produzida manualmente, na diluição com água na proporção 1:1 durante todo ensaio a fim de recuperar o lodo. No ensaio 3, com término dos grãos de café, voltou-se a utilizar água residuária produzida pela fazenda, diluída com água na proporção 1:1. Porém, mesmo com a diluição do afluente houve acidificação do R1 após 340 dias de operação (Figura 2). A fim de aproveitar os altos valores de AT e pH, o efluente do reator R2 foi recirculado com água residuária na proporção 1:1.

No final do ensaio 3, o afluente foi substituído por outra água residuária do despulpamento de frutos do cafeeiro proveniente de um experimento, sem recirculação, porém o volume coletado alimentou os reatores por apenas 25 dias (Figura 2).

Na Tabela 2 estão apresentados os exames físicos e as determinações dos constituintes orgânicos e inorgânicos efetuados nas amostras coletadas, frequência de realização das análises e as fontes das metodologias utilizadas.

O volume de metano foi corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 0°C e 1 atm).

As médias das temperaturas climatológicas do ar referentes aos períodos dos ensaios do experimento foram obtidas na Estação Agroclimatológica do Departamento de Ciências Exatas da FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

**TABELA 2.** Exames e determinações, frequências e fontes das metodologias utilizadas.

| <b>Exames e determinações<br/>Afluente e efluentes</b>                                                                 | <b>Frequência</b>  | <b>Referência Bibliográfica</b>                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
| pH                                                                                                                     | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI)                                                             | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005), Jenkins; Morgan e Sawyer (1983) |
| Ácidos voláteis totais (AVT)                                                                                           | 2 vezes por semana | Dilallo e Albertson (1961)                              |
| Sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV)                                                           | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| Demanda química de oxigênio (DQO total); DQO da fração dissolvida (DQO diss) e da fração de sólidos suspensos (DQO SS) | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005) e Oliveira (1997)                |
| Nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal (N-am), nitrogênio orgânico (N-org.)                                      | 1 vez por semana   | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| Fósforo total (P-total)                                                                                                | 1 vez por semana   | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| Fenóis totais (FT)                                                                                                     | 2 vezes por semana | Folin-Ciocalteau (1977) apud Shahidi e Naczek(1995)     |
| K, Na, Mg, Ca, Cu, Mn, Fe, Zn                                                                                          | 1 vez por semana   | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| <b>Biogás</b>                                                                                                          |                    |                                                         |
| Produção                                                                                                               | Diária             | Oliveira (1997) (gasômetros)                            |
| Composição                                                                                                             | Semanal            | APHA, AWWA, WEF (2005) utilizando cromatografia gasosa  |
| <b>Lodo</b>                                                                                                            |                    |                                                         |
| Sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV)                                                                        | 1 vez por ensaio   | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |

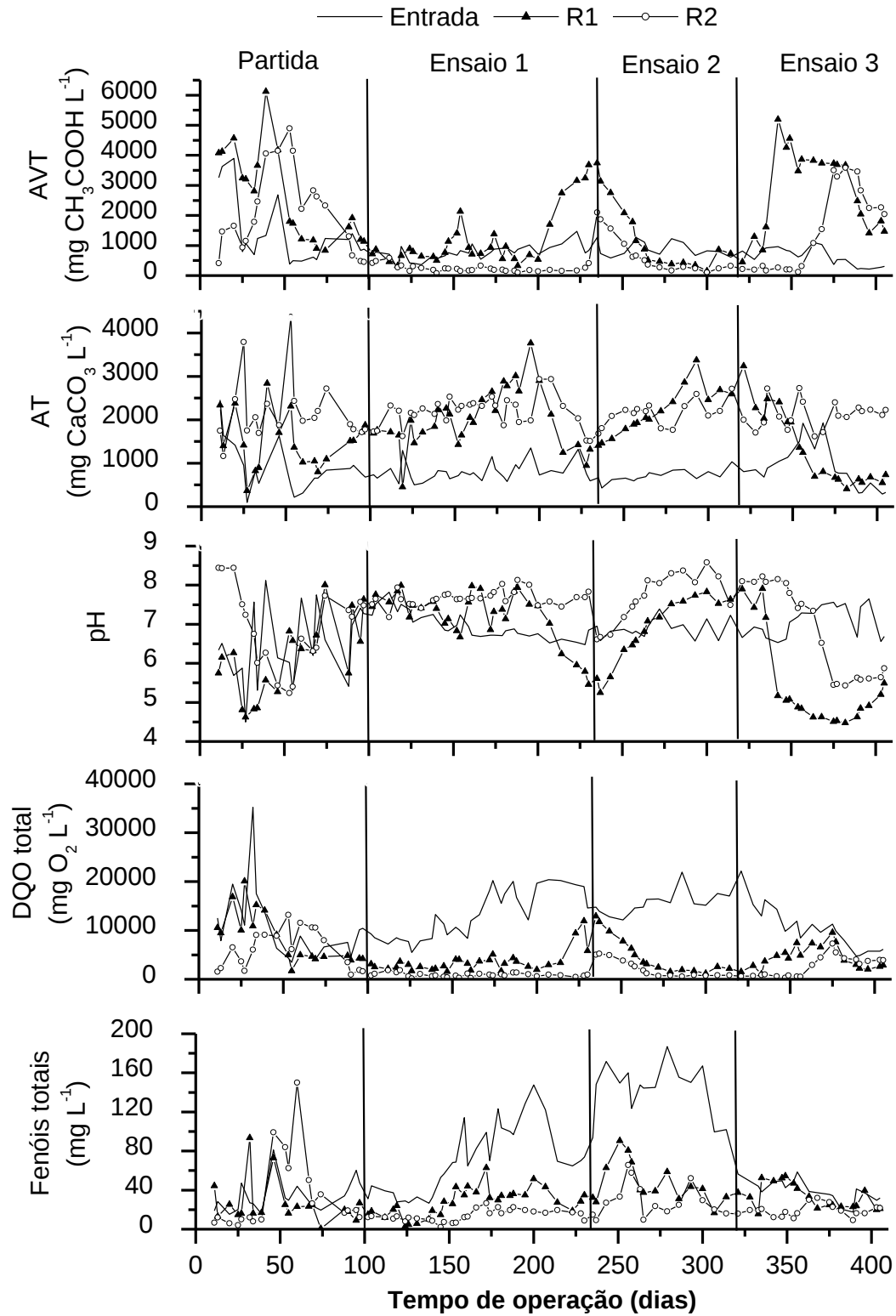
Foi realizada análise de variância dos valores obtidos por meio do teste F e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5%, considerando-se o delineamento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos (partida, ensaios 1, 2 e 3) e diferentes números de repetições para cada atributo avaliado, de acordo com a frequência de amostragem e período de operação dos reatores UASB. Para o cálculo das eficiências de remoção dos atributos analisados, foram considerados apenas os valores positivos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variações dos valores de AVT, AT, pH, DQO total e FT no afluente e nos efluentes dos reatores 1 e 2 estão apresentadas na Figura 3. Na partida, após 50 dias de operação, o afluente foi diluído com água na proporção de 1:3 devido ao aumento dos AVT no R1 e R2 para valores superiores a 4000 mg  $\text{CH}_3\text{COOH L}^{-1}$ . Com isso, as concentrações de AVT no R1 e R2 diminuíram, e o sistema de tratamento manteve a sua capacidade tampão, com acréscimos na alcalinidade e consequente equilíbrio do pH na faixa de 7,0 a 8,0 e a partida foi concluída, com 100 dias de operação. Segundo Veeresh; Kumar e Mehrota (2005), a duração da partida de reatores UASB tratando águas residuárias com compostos fenólicos pode variar de 6 semanas até 10 meses, dependendo da procedência do inóculo e da aclimação necessária.

No ensaio 1, após 130 dias de operação, aumentou-se a DQO total gradativamente até atingir 20000 mg  $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ , aproximadamente (Figura 3). Nesse período ocorreram acréscimos da alcalinidade total e consumo de AVT no sistema de reatores UASB e consequente equilíbrio do pH na faixa de 6,5 a 8,0; na qual é possível obter estabilidade na formação de metano (CHERNICHARO, 2007). O aumento da DQO foi acompanhado pelos acréscimos nas concentrações de FT no afluente e foram observados remoções desses atributos pelos reatores R1 e R2 (Figura 3 e Tabela 3).

Após 198 dias de operação, foi utilizado água residuária do despulpamento de frutos do cafeeiro produzido pela fazenda, sem diluição. Porém, ocorreram diminuições acentuadas do pH e AT no R1, atingido valores de 5,46 e 944 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ , respectivamente. Já no R2, o pH permaneceu estável e AT diminuiu para 1512 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ . A queda do pH no efluente do R1, foi relacionada com o aumento do concentração de AVT no reator, que atingiu valor de 3684 mg  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ , provocando acidificação do mesmo (Figura 3).



**FIGURA 3.** Ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), pH, demanda química de oxigênio total (DQOtotal) e fenóis totais (FT) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2).

**TABELA 3.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da carga orgânica volumétrica (COV), DQO total, DQO dissolvida (DQOdiss), DQO suspensa (DQOss) e fenóis totais (FT), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros                                           | Amostras           | Ensaio             |          |          |         | C.V. (%) | Teste F |        |
|------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|----------|----------|---------|----------|---------|--------|
|                                                      |                    | Partida            | 1        | 2        | 3       |          |         |        |
| COV<br>(g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) | R1                 | 3,5 b              | 4,3 ab   | 5,3 a    | 3,3 b   | 41       | 5,13**  |        |
|                                                      | R2                 | 2,7 a              | 1,2 b    | 1,5 b    | 1,5 b   | 67       | 7,8**   |        |
| DQO<br>total                                         | mg L <sup>-1</sup> | Afluente           | 10432 b  | 12863 ab | 15908 a | 9807 b   | 41      | 5,1**  |
|                                                      |                    | R1                 | 8230 a   | 3558 b   | 4709 b  | 4579 b   | 67      | 7,8**  |
|                                                      |                    | R2                 | 6058 a   | 897 b    | 2105 b  | 2119 b   | 87      | 21,1** |
|                                                      | E (%)              | R1                 | 34 c     | 71 a     | 67 ab   | 51 bc    | 33      | 12,3** |
|                                                      |                    | R2                 | 53 a     | 70 a     | 56 a    | 57 a     | 32      | 2,9*   |
|                                                      |                    | R1+R2              | 67 b     | 92 a     | 85 a    | 64 b     | 22      | 11,2** |
|                                                      | DQO<br>diss        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 7263 b   | 9738 b  | 13630 a  | 8383 b  | 37     |
| R1                                                   |                    |                    | 5738 a   | 2845 b   | 4038 ab | 4533 ab  | 64      | 5,0**  |
| R2                                                   |                    |                    | 4805 a   | 701 b    | 1880 b  | 1782 b   | 84      | 21,4** |
| E (%)                                                |                    | R1                 | 32 c     | 67 ab    | 67 a    | 47 ac    | 38      | 11,9** |
|                                                      |                    | R2                 | 41 b     | 74 a     | 53 b    | 62 ab    | 33      | 8,7**  |
|                                                      |                    | R1+R2              | 51 b     | 90 a     | 85 a    | 64 b     | 27      | 14,4** |
| DQO<br>ss                                            |                    | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 3169     | 3125    | 2275     | 1424    | 112    |
|                                                      | R1                 |                    | 2492 a   | 713 b    | 671 b   | 46 b     | 117     | 4,7**  |
|                                                      | R2                 |                    | 1253 a   | 196 b    | 225 b   | 351 b    | 114     | 10,4** |
|                                                      | E (%)              | R1                 | 52       | 70       | 75      | 74       | 34      | 2,0 ns |
|                                                      |                    | R2                 | 55       | 64       | 62      | -        | 38      | 0,4 ns |
|                                                      |                    | R1+R2              | 77       | 85       | 74      | 71       | 24      | 1,7 ns |
|                                                      | FT                 | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 34,0 c   | 75,7 b  | 146,4 a  | 40,4 c  | 38     |
| R1                                                   |                    |                    | 31,9 b   | 28,6 b   | 49,5 a  | 34,7 ab  | 53      | 6,0**  |
| R2                                                   |                    |                    | 25,4 a   | 13,9 b   | 32,2 a  | 18,9 ab  | 92      | 4,1**  |
| E (%)                                                |                    | R1                 | 47 bc    | 60 ab    | 66 a    | 32 c     | 32      | 9,0**  |
|                                                      |                    | R2                 | 44       | 52       | 44      | 56       | 43      | 0,9 ns |
|                                                      |                    | R1+R2              | 63 b     | 78 a     | 77 a    | 52 b     | 20      | 14,3** |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Os distúrbios ocorridos no final do ensaio 1 coincidiram com a mudança do afluente, e podem estar relacionados à não adaptação do lodo à esta água residuária. Bruno e Oliveira (2008), observaram redução do pH e aumento da concentração de AVT dos reatores UASB alimentados com a mesma água residuária deste experimento, após 15 dias de operação. Os autores concluíram que

os acréscimos de carga orgânica e de tóxicos (fenóis) no afluente provocaram a acidificação dos reatores.

Porém, não houve acréscimos de DQO total e fenóis no afluente (Figura 3). A acidificação do reator R1 pode estar relacionada com alguma substância inibitória presente nas águas residuárias.

A fim de recuperar o reator R1, no ensaio 2 voltou-se a utilizar água residuária do despulpamento de frutos do cafeeiro produzida pelo atritamento e descascamento manual diluída em água na proporção 1:1. Durante este ensaio o pH do R1 retornou para a faixa ótima para as arqueias metanogênicas de 7,0 a 8,0; houve aumento da AT e consumo de AVT pelos reatores UASB. Observou-se também remoção de DQO total e FT, indicando a recuperação e estabilidade do sistema de tratamento (Figura 3 e Tabela 3).

No ensaio 3, foi utilizada novamente, água residuária do despulpamento de frutos do cafeeiro produzida pela fazenda, porém diluída em água na proporção 1:1. Mesmo com a diluição do afluente houve acidificação do R1 após 340 dias de operação (Figura 3). A fim de aproveitar os altos valores de AT e pH, o efluente do reator R2 foi recirculado com água residuária na proporção 1:1. Porém, mesmo com o incremento de AT no afluente, não houve diminuição nos valores de AVT e aumento de pH no reator R1. Com 370 dias de operação, observou-se diminuição do pH e aumento dos valores de AVT no R2, então optou-se parar a recirculação (Figura 3).

Como o afluente foi diluído, evitando choques de carga orgânica e o lodo já estava adaptado para fenóis, o acúmulo de AVT no sistema pode estar relacionado com a presença de compostos tóxicos na água residuária produzida na fazenda. Nesta propriedade era feita recirculação da água de lavagem e despulpa dos frutos do cafeeiro. De acordo com Lo Mônaco et al. (2002), com a recirculação da água ocorre um expressivo aumento da concentração de material suspenso e em solução, podendo comprometer a qualidade final do produto.

Porém, para melhorar a qualidade desta água residuária, catalisadores enzimáticos eram utilizados nas lagoas onde o efluente ficava armazenado antes da sua recirculação. A adição de enzimas facilita a biodegradação de compostos orgânicos e/ou tóxicos, podendo auxiliar no processo de degradação microbiana e

melhorar a digestão anaeróbia. Contudo, o uso de enzimas como pré-tratamento pode ocorrer formação de produtos intermediários inibitórios tais como furfural, hidroximetilfurfural e compostos fenólicos solúveis provenientes de substrato contendo lignina, ou ácidos graxos de cadeia longa provenientes de substratos contendo lipídeos (CARLSSON; LAGERKVIST; MORGAN-SAGASTUME, 2012).

Em um reator UASB híbrido alimentado com efluente de laticínios pré-tratados com enzimas hidrolíticas com COV variando de 0,98 a 15,75 g DQO (L d)<sup>-1</sup> e TDH de 24 h, Gomes et al. (2011) concluíram que o pré-tratamento enzimático propiciou a perda de lodo e eficiência no reator causados pela exposição contínua a produtos da hidrólise ou as enzimas.

Aitken et al. (1994) concluíram que diferentes produtos da reação de oxidação de compostos fenólicos catalisados por enzimas podem ter diferentes toxicidades. Portanto, os distúrbios ocorridos no sistema de tratamento anaeróbio do presente estudo podem estar relacionados com a presença de compostos tóxicos na água residuária do despolpamento de frutos do cafeeiro produzida pela fazenda.

Com a substituição do afluente no final do ensaio 3, observa-se que a partir de 380 dias de operação, um pequeno aumento do pH de 4,88 para 5,49 no R1 e de 5,43 para 5,87 no R2 (Figura 3). Esse aumento foi seguido pelo consumo de AVT, porém sem incremento da AT nos reatores UASB. O sistema de tratamento apresentou indícios de melhoras, mas pelo pouco tempo de operação com o novo afluente não foi possível recuperá-lo.

As maiores remoções de DQO total, dissolvida e fenóis totais (FT) ( $p < 0,01$ ) ocorreram nos ensaios 1 e 2, no qual ocorreram as maiores COV no reator R1 de 4,3 e 5,3 g DQO (L d)<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 3 e 4). As médias de remoções de SST e SSV não diferiram significativamente em todos os ensaios ( $p > 0,05$ ) (Tabela 4).

Bruno e Oliveira (2008), tratando águas residuárias do despolpamento e descascamento do café em reatores UASB em dois estágios com volumes de 20 e 10 L, com TDH variando de 96 a 148,8 h no primeiro reator, e COV variando de 3,0 a 5,8 g DQO (L d)<sup>-1</sup>, observou remoção de DQO<sub>total</sub> variando de 66 a 98%, de DQO<sub>diss</sub> de 63 a 98%, de SST de 93 a 98%, de SSV de 87 a 97% e de FT de 72 a 90%. Valores inferiores de DQO<sub>total</sub>, DQO<sub>diss</sub>, SST, SSV e FT foram observados

no presente estudo de 92, 90, 78, 81 e 78%, respectivamente, o que pode ser atribuído aos distúrbios ocorridos nos reatores, que prejudicaram o desempenho do sistema (Tabela 3 e 4).

**TABELA 4.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) dos sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros | Amostras           | Ensaio   |        |        |        | C.V. (%) | Teste F |        |
|------------|--------------------|----------|--------|--------|--------|----------|---------|--------|
|            |                    | Partida  | 1      | 2      | 3      |          |         |        |
| SST        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 1641   | 1646   | 927    | 2284     | 104     | 1,7 ns |
|            |                    | R1       | 580 b  | 1105 a | 549 b  | 439 b    | 83      | 5,1**  |
|            |                    | R2       | 702    | 385    | 506    | 754      | 124     | 1,2 ns |
|            | E (%)              | R1       | 56 b   | 51 b   | 59 b   | 86 a     | 31      | 10,7** |
|            |                    | R2       | -      | 73 a   | 47 b   | -        | 29      | 14,0** |
|            |                    | R1+R2    | 63     | 78     | 60     | 73       | 34      | 2,2 ns |
| SSF        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 1065   | 722    | 330    | 1015     | 181     | 0,9 ns |
|            |                    | R1       | 339 ab | 500 a  | 279 ab | 126 b    | 105     | 3,5*   |
|            |                    | R2       | 391    | 241    | 336    | 431      | 147     | 0,6 ns |
|            | E (%)              | R1       | 57 b   | 57 b   | 63 b   | 91 a     | 33      | 7,0**  |
|            |                    | R2       | -      | 65,8   | -      | -        | -       | -      |
|            |                    | R1+R2    | 41 b   | 74 a   | 61 ab  | 66 ab    | 42      | 3,2*   |
| SSV        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 577 b  | 924 ab | 597 b  | 1268 a   | 79      | 3,9*   |
|            |                    | R1       | 241 b  | 604 a  | 270 b  | 313 b    | 82      | 6,1**  |
|            |                    | R2       | 311    | 143    | 169    | 322      | 114     | 2,5 ns |
|            | E (%)              | R1       | 60 ab  | 57 b   | 63 ab  | 77 a     | 31      | 3,1*   |
|            |                    | R2       | -      | 70 a   | 44 b   | -        | 42      | 8,9**  |
|            |                    | R1+R2    | 71     | 81     | 76     | 82       | 21      | 0,9 ns |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Prado e Campos (2008) e Prado; Campos e Silva (2010) ao utilizarem reator UASB (12,54 L), observaram diminuição das remoções de DQO de 93 para 33% com acréscimos da COV de 0,14 para 20,3 g DQO (L d)<sup>-1</sup> e diminuição do TDH de 69,7 para 8,0 h. Também Selvamurugan; Doraisamy e Maheswari (2010) obtiveram remoções de DQO decrescentes de 70 para 61% com o aumento da COV de 7,0 para 9,63 g DQO (L d)<sup>-1</sup> e diminuição do TDH de 24 para 18 h em reator UASB

híbrido (19,45 L). Portanto, no presente trabalho ocorreram maiores remoções de DQO<sub>total</sub> de 67 para 85% com aumento da COV no reator R1 de 3,5 para 5,3 g DQO (L d)<sup>-1</sup>, respectivamente, o que pode ser atribuído ao TDH mais elevado aplicado no sistema de tratamento com a utilização dos reatores UASB em série.

Os maiores valores médios do percentual de CH<sub>4</sub> no biogás no R1 e R2 foram de 72 e 88%, respectivamente, e foram observados no ensaio 1 (p<0,01) (Tabela 5).

**TABELA 5.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das porcentagens de metano (CH<sub>4</sub>) no biogás, das produções volumétricas e específicas de metano dos reatores UASB em série (R1 e R2) e no conjunto (R1+R2) durante a partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

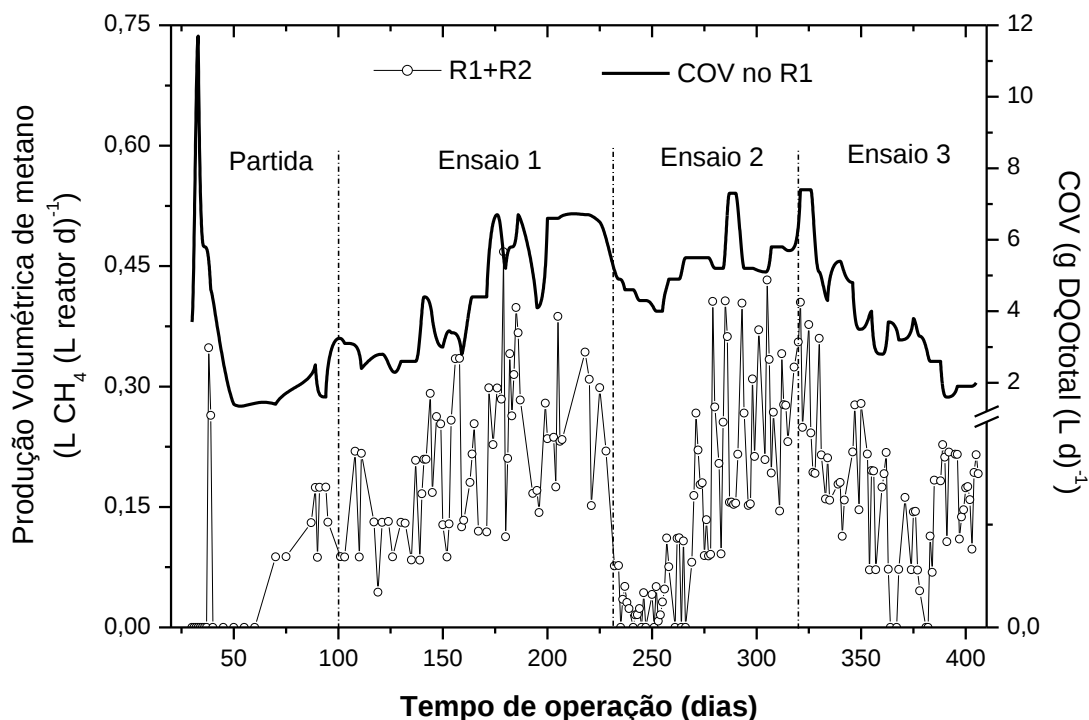
| Parâmetros                                                | Amostras | Ensaio   |         |          |         | C.V. (%) | Teste F |
|-----------------------------------------------------------|----------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
|                                                           |          | Partida  | 1       | 2        | 3       |          |         |
| Temperatura (°C)                                          | -        | 19,2 c   | 23,8 a  | 24,0 a   | 21,0 b  | 10       | 103,7** |
| CH <sub>4</sub> (%)                                       | R1       | 65 a     | 72 a    | 49 b     | 52 b    | 27       | 29,1**  |
|                                                           | R2       | 76 b     | 88 a    | 66 c     | 82 b    | 17       | 36,1**  |
| Produção volumétrica (L (L reator d) <sup>-1</sup> )      | R1       | 0,039 b  | 0,504 a | 0,511 a  | 0,204 b | 84       | 18,8**  |
|                                                           | R2       | 0,059 bc | 0,072 b | 0,022 c  | 0,134 a | 114      | 20,3**  |
|                                                           | R1+R2    | 0,054 b  | 0,196 a | 0,161 a  | 0,154 a | 64       | 9,3**   |
| Produção específica (L (g DQO adicionada) <sup>-1</sup> ) | R1       | 0,011 c  | 0,106 a | 0,083 ab | 0,062 b | 74       | 14,7**  |
|                                                           | R2       | 0,059 b  | 0,157 b | 0,064 b  | 0,269 a | 129      | 14,0**  |
|                                                           | R1+R2    | 0,061 b  | 0,149 a | 0,093 b  | 0,181 a | 64       | 16,9**  |
| Produção específica (L (g DQO removida) <sup>-1</sup> )   | R1       | 0,037 c  | 0,151 a | 0,104 b  | 0,101 b | 71       | 9,4**   |
|                                                           | R2       | 0,170 a  | 0,175 a | 0,016 b  | 0,279 a | 138      | 16,2**  |
|                                                           | R1+R2    | 0,066 b  | 0,161 a | 0,101 b  | 0,175 a | 63       | 11,9**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

O valor médio de produção volumétrica de metano no conjunto R1+R2 na partida foi significativamente menor (p<0,01) do que nos ensaios 1, 2 e 3; em virtude da baixa temperatura do ar e também pela não produção de biogás no início da partida devido a acidificação dos reatores (Tabela 5 e Figura 4).

Valores superiores de produção volumétrica de metano foram obtidos por Bruno e Oliveira (2008) de 0,453 e 0,483 L CH<sub>4</sub> (L reator d)<sup>-1</sup> no conjunto de reatores (R1+R2) com teores de CH<sub>4</sub> variando de 69 a 89% e COV de 3,6 e 3,0 gDQO (L d)<sup>-1</sup>, respectivamente. As baixas produções volumétricas de metano observadas no

presente estudo foram devido a acidificação do reator R1 no final do ensaio 1, que acarretou em decréscimos no teor de metano no ensaio 2, de 49 e 66% no R1 e R2 ( $p < 0,01$ ), respectivamente, seguidos por queda na produção volumétrica de metano no sistema (R1+R2) (Tabela 5 e Figura 4).



**FIGURA 4.** Produção volumétrica de metano nos reatores UASB R1 e R2, em série, e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no reator R1.

No ensaio 3 houve aumento no teor de metano apenas no reator R2 para 82% ( $p < 0,01$ ) enquanto que no reator R1 não ocorreu acréscimos significativo ( $p > 0,05$ ), pois estes foram operados numa faixa de pH e AVT desfavorável à atividade das arqueias metanogênicas, refletidos na baixa produção volumétrica de metano nos reatores UASB (Tabela 5, Figuras 3 e 4).

As produções específicas de metano no conjunto de reatores R1+R2 foram maiores no ensaio 1 e 3 de  $0,161$  e  $0,175$  L (g DQOremovida) $^{-1}$  ( $p < 0,01$ ), respectivamente. Valores similares foram encontrados por Bruno e Oliveira (2008) de  $0,147$  e  $0,190$  L (g DQOremovida) $^{-1}$  para COV de  $3,6$  e  $3,0$  g DQO (L d) $^{-1}$ , respectivamente.

Selvamurugan; Doraisamy e Maheswari (2010) ao estudarem um reator UASB híbrido, com 19,5 L alimentados com água residuária do despulpamento de frutos do cafeeiro, observaram acréscimos na produção específicas de metano de 0,173 para 0,261 L (g DQOremovida)<sup>-1</sup> com acréscimos na COV de 7,01 para 9,55 g DQO (L d)<sup>-1</sup> e diminuição do TDH de 24 para 18 h, respectivamente. Acréscimos também foram observados no presente estudo de 0,066 para 0,161 L (g DQOremovida)<sup>-1</sup> com acréscimos na COV de 3,5 para 4,3 g DQO (L d)<sup>-1</sup> da partida para o ensaio 1 com TDH de 72 h no R1 (Tabela 5).

As concentrações médias de fósforo total (P-total) no afluente não diferiram significativamente ( $p>0,05$ ) na partida e nos três ensaios. Não houve remoção de P-total no ensaio 3 e no conjunto R1+R2. Na partida e nos ensaios 1 e 2 as médias de remoção foram de 30, 79 e 75%, respectivamente, sendo que a menor média foi na partida ( $p<0,01$ ) (Tabela 6). As altas eficiências de remoção de P-total podem ser em virtude da precipitação do fósforo seguida de retenção no lodo com a formação da estrovita ( $MgNH_4PO_4$ ) e vivianita ( $Fe_3PO_4 \cdot 8H_2O$ ), além do fosfato bicálcico ( $CaHPO_4$ ) (OLIVEIRA, 1997; DENG et al, 2008).

As concentrações médias de NTK e N-org no afluente foram menores no ensaio 3 ( $p<0,05$ ), o qual ocorreu a menor COV de 3,3 g DQO (L d)<sup>-1</sup>. As remoções médias de NTK no conjunto R1+R2 na partida, nos ensaios 1, 2 e 3 foram de 46, 39, 34 e 23%, respectivamente, e não diferiram significativamente entre os ensaios ( $p>0,05$ ). Para N-org, as médias de remoção foram de 54, 72, 76 e 57% na partida e nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente (Tabela 6).

As concentração médias de N-am no afluente e nos reatores R1 e R2 foram significamente maiores no ensaio 2, e menores na partida ( $p<0,01$ ). Observa-se aumento na concentração de N-am do afluente para o efluente dos reatores. Isso indica que houve amonificação, ou seja, o nitrogênio orgânico foi degradado pelas bactérias fermentativas heterotróficas (hidrolíticas e/ou acidogênicas) para a forma solúvel amoniacal (Tabela 6).

**TABELA 6.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros | Amostras           | Ensaio   |         |         |        | C.V. (%) | Teste F |        |
|------------|--------------------|----------|---------|---------|--------|----------|---------|--------|
|            |                    | Partida  | 1       | 2       | 3      |          |         |        |
| P-total    | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 263,5   | 237,7   | 312,9  | 111,6    | 80      | 2,0 ns |
|            |                    | R1       | 216,6 b | 162,4 b | 75,8 b | 541,9 a  | 91      | 9,4**  |
|            |                    | R2       | 226,7 a | 39,9 b  | 77,7 b | 112,8 ab | 92      | 8,7**  |
|            | E (%)              | R1       | 34 a    | 46 ab   | 71 a   | -        | 50      | 4,3*   |
|            |                    | R2       | -       | 69      | -      | 80       | 37      | 0,8 ns |
|            |                    | R1+R2    | 30 b    | 79 a    | 75 a   | -        | 38      | 15,7** |
| NTK        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 228 ab  | 191 ab  | 246 a  | 115 b    | 54      | 3,0*   |
|            |                    | R1       | 113 bc  | 144 ab  | 176 a  | 91 c     | 37      | 5,9**  |
|            |                    | R2       | 133 ab  | 127 b   | 181 a  | 108 b    | 36      | 4,0*   |
|            | E (%)              | R1       | 36      | 36      | 31     | 26       | 61      | 0,7 ns |
|            |                    | R2       | -       | 31,4    | -      | -        | -       | -      |
|            |                    | R1+R2    | 46      | 39      | 34     | 23       | 48      | 2,2 ns |
| N-org      | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 216 a   | 174 ab  | 227 a  | 91 b     | 58      | 3,5**  |
|            |                    | R1       | 92      | 68      | 82     | 38       | 64      | 1,3 ns |
|            |                    | R2       | 75 a    | 42 a    | 32 a   | 39 b     | 69      | 3,2*   |
|            | E (%)              | R1       | 45      | 54      | 61     | 36       | 54      | 1,3 ns |
|            |                    | R2       | 23      | 52      | 22     | 32       | 93      | 2,0 ns |
|            |                    | R1+R2    | 54      | 72      | 76     | 57       | 41      | 1,9 ns |
| N-am       | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 11 b    | 16 b    | 25 a   | 24 a     | 56      | 7,5**  |
|            |                    | R1       | 21 c    | 77 ab   | 98 a   | 54 bc    | 66      | 11,6** |
|            |                    | R2       | 57 c    | 92 b    | 152 a  | 65 bc    | 40      | 24,3** |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os valores médios de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) do lodo, obtidos das amostras retiradas nos pontos de coleta de 1 a 4 (pontos de amostragem equidistantes, da região superior da manta, ponto 4, até a base do reator, ponto 1), na manta de lodo dos reatores UASB (R1 e R2) e a taxa de carregamento do lodo (TCL) durante a partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

**TABELA 7.** Valores de sólidos totais (ST), fixos (SF), voláteis (SV) e da taxa de carregamento do lodo (TCL), em g DQO (g SV d)<sup>-1</sup>, do reator UASB (R1) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

| Ensaio  | Ponto 1           |      |      | Ponto 2 |      |      | Ponto 3 |      |      | Ponto 4 |     |      | TCL  |
|---------|-------------------|------|------|---------|------|------|---------|------|------|---------|-----|------|------|
|         | ST                | SF   | SV   | ST      | SF   | SV   | ST      | SF   | SV   | ST      | SF  | SV   |      |
|         | g L <sup>-1</sup> |      |      |         |      |      |         |      |      |         |     |      |      |
| Partida | 32,1              | 6,3  | 25,8 | 35,7    | 11,6 | 24,1 | 30,6    | 9,3  | 21,3 | 25,4    | 5,7 | 19,8 | 0,11 |
| 1       | 72,8              | 17,3 | 55,5 | 24,3    | 9,8  | 14,5 | 97,9    | 31,3 | 66,5 | 19,5    | 9,4 | 10,1 | 0,22 |
| 2       | 73,3              | 21,2 | 52,1 | 76,5    | 17,2 | 59,3 | 40,1    | 8,8  | 31,3 | 11,7    | 3,6 | 8,1  | 0,20 |
| 3       | 68,2              | 8,8  | 59,4 | 14,7    | 3,5  | 11,1 | 11,5    | 2,2  | 9,3  | 3,4     | 1,0 | 2,4  | 0,13 |

P1 – ponto 1 (base); P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – Ponto 4 (superior).

**TABELA 8.** Valores de sólidos totais (ST), fixos (SF), voláteis (SV) e da taxa de carregamento do lodo (TCL), em g DQO (g SV d)<sup>-1</sup>, do reator UASB (R2) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

| Ensaio  | Ponto 1           |      |      | Ponto 2 |      |      | Ponto 3 |     |     | Ponto 4 |     |     | TCL  |
|---------|-------------------|------|------|---------|------|------|---------|-----|-----|---------|-----|-----|------|
|         | ST                | SF   | SV   | ST      | SF   | SV   | ST      | SF  | SV  | ST      | SF  | SV  |      |
|         | g L <sup>-1</sup> |      |      |         |      |      |         |     |     |         |     |     |      |
| Partida | 36,2              | 9,7  | 26,5 | 44,1    | 18,4 | 25,6 | 3,4     | 1,6 | 1,9 | 3,3     | 1,4 | 2,0 | 0,07 |
| 1       | 68,4              | 26,8 | 41,5 | 30,5    | 11,7 | 18,8 | 6,0     | 3,0 | 2,9 | 17,5    | 9,3 | 8,1 | 0,13 |
| 2       | 77,5              | 24,0 | 53,5 | 13,1    | 5,2  | 7,9  | 8,1     | 4,0 | 4,2 | 8,5     | 4,4 | 4,1 | 0,03 |
| 3       | 65,3              | 17,7 | 47,6 | 4,7     | 2,5  | 2,1  | 4,3     | 2,6 | 1,7 | 4,5     | 2,4 | 2,1 | 0,04 |

P1 – ponto 1 (base) ; P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – Ponto 4 (superior).

No ponto 1 dos reatores R1 e R2, os valores de SV aumentaram da partida para o ensaio 2, e foram influenciados pelo aumento da COV e propiciados pelo crescimento contínuo de biomassa microbiana e pela retenção de SSV do afluente. No ensaio 3, os valores de ST e SV diminuíram em todos os pontos nos dois reatores, exceto para SV no ponto 1 do reator R1, em virtude da diminuição da COV e acidificação dos reatores (Tabela 7 e 8).

A relação SV/ST do lodo do R1 variou de 0,71 a 0,87 no P1, de 0,60 a 0,78 no P2, de 0,19 a 0,78 no P3 e de 0,52 a 0,78 no P4 (Tabela 7). No R2 a relação SV/ST variou de 0,61 a 0,73 no P1, de 0,46 a 0,62 no P2, de 0,41 a 0,54 no P3 e de 0,47 a 0,59 (Tabela 8). Conforme Oliveira e Foresti (2004), altas relações SV/ST

evidenciam a predominância de matéria orgânica no lodo, e consequentemente a presença de micro-organismos. Os menores valores da relação SV/ST observados no presente estudo ocorreram no último ensaio e podem estar relacionados pelo aumento da precipitação e adsorção de minerais ocorridos ao longo do tempo de operação e a utilização da cal para a correção do pH, pode ter influenciado este decréscimo.

De acordo com Chernicharo (2007), a taxa de carregamento do lodo (TCL) na partida de um reator anaeróbio deve ser da ordem de 0,05 a 0,15 g DQO (g SV d)<sup>-1</sup> e durante o regime permanente pode atingir, de acordo com o tipo de água residuária a ser tratada, valores em torno de 2,0 g DQO (g SV d)<sup>-1</sup>. Portanto, os valores observados estão abaixo do recomendado por Chernicharo (2007), exceto na partida (Tabela 7 e 8).

As concentrações de cálcio no afluente variaram de 331,7 a 872,5 mg L<sup>-1</sup> na partida e nos ensaios 1, 2 e 3. Estes elevados valores na concentração de cálcio se deve ao fato do afluente ter sido neutralizado com cal hidratada para a correção do pH (Tabela 9).

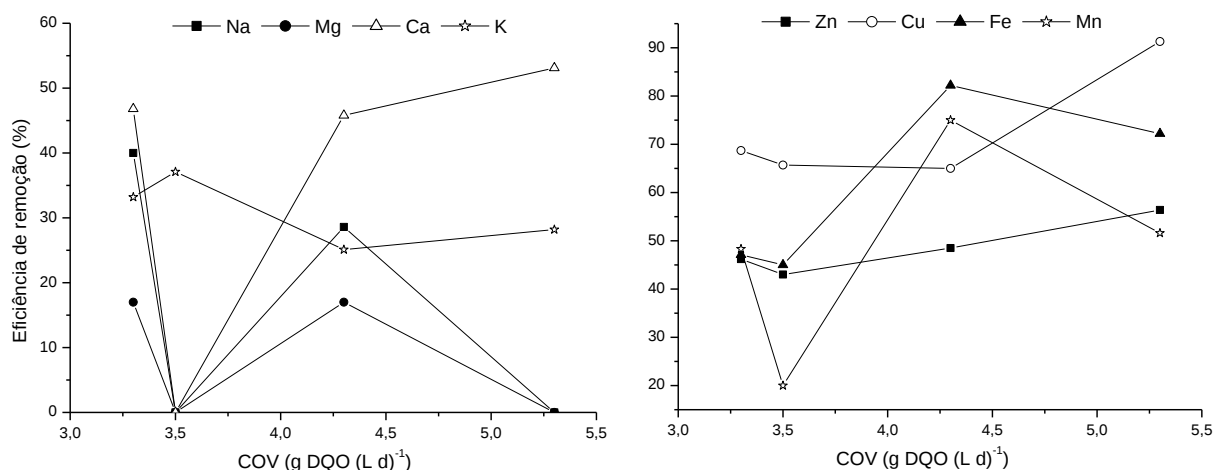
Durante a partida observa-se que no efluente do R2, verificaram-se concentrações maiores de Mg, Ca e Na, em relação ao afluente. Não houve remoção desses nutrientes no sistema de tratamento (R1+R2). Observa-se também que as médias de remoção de Zn, Cu, Fe e Mn no conjunto de reatores UASB foram menores na partida, com COV de 3,5 g DQO (L d)<sup>-1</sup>. Essa baixa remoção pode ter ocorrido em virtude da acidificação dos reatores nesse período que prejudicaram o desempenho do sistema (Tabela 9 e Figura 5).

**TABELA 9.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações (em mg L<sup>-1</sup>) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros | Amostras | Ensaio   |          |         |          | C.V. (%) | Teste F |
|------------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|
|            |          | Partida  | 1        | 2       | 3        |          |         |
| Mg         | Afluente | 50,0     | 39,0     | 47,2    | 35,5     | 44       | 0,2 ns  |
|            | R1       | 64,0 a   | 39,1 bc  | 54,8 ab | 23,8 c   | 47       | 6,4**   |
|            | R2       | 82,6 a   | 32,9 b   | 90,0 a  | 32,6 b   | 50       | 14,6**  |
| Ca         | Afluente | 872,5 a  | 553,4 ab | 331,7 b | 629,5 ab | 56       | 4,3**   |
|            | R1       | 1241,4 a | 464,2 b  | 316, b  | 602,2 b  | 80       | 6,5**   |
|            | R2       | 1227,5 a | 250,5 b  | 192,3 b | 442,3 b  | 86       | 13,8**  |
| Na         | Afluente | 31,8     | 43,6     | 50,2    | 50,5     | 36       | 2,9 ns  |
|            | R1       | 34,8 ab  | 29,1 b   | 76,1 a  | 25,5 b   | 101      | 3,5*    |
|            | R2       | 38,6 ab  | 30,6 b   | 60,2 a  | 29,3 b   | 52       | 5,6**   |
| K          | Afluente | 19,3 a   | 10,5 b   | 19,6 a  | 11,7 b   | 40       | 8,0**   |
|            | R1       | 13,8 ab  | 8,6 b    | 23,5 a  | 6,5 b    | 71       | 7,7**   |
|            | R2       | 14,9     | 8,9      | 17,0    | 9,7      | 74       | 2,2 ns  |
| Zn         | Afluente | 9,0 b    | 40,4 a   | 9,3 b   | 10,5 b   | 50       | 3,3*    |
|            | R1       | 6,9 b    | 21,2 a   | 4,5 b   | 4,4 b    | 46       | 3,2*    |
|            | R2       | 4,8 b    | 20,5 a   | 4,1 b   | 5,6 b    | 50       | 3,4*    |
| Cu         | Afluente | 5,6 a    | 2,1 a    | 0,8 a   | 0,5 a    | 94       | 2,8*    |
|            | R1       | 1,6 a    | 1,5 a    | 0,14 b  | 0,15 b   | 55       | 4,9**   |
|            | R2       | 1,6 a    | 0,9 ab   | 0,07 b  | 0,14 b   | 94       | 4,3**   |
| Fe         | Afluente | 52,2 a   | 23,6 ab  | 19,5 b  | 19,0 b   | 102      | 3,0*    |
|            | R1       | 24,6 a   | 11,3 a   | 5,3 a   | 12,0 a   | 80       | 5,8**   |
|            | R2       | 21,4 a   | 3,7 b    | 7,2 b   | 9,8 ab   | 111      | 6,2**   |
| Mn         | Afluente | 3,3 ab   | 3,3 b    | 4,6 a   | 4,5 a    | 52       | 4,6**   |
|            | R1       | 1,9 b    | 1,5 b    | 1,7 b   | 3,6 b    | 55       | 6,8**   |
|            | R2       | 2,7 ab   | 0,8 b    | 2,1 ab  | 3,3 a    | 96       | 4,5**   |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

As eficiências médias de remoção de Ca, Cu, Zn, Fe e Mn no conjunto de reatores UASB (R1+R2) aumentaram de 0 pra 53%, de 65 para 91%, de 43 para 56%, de 45 para 72% e de 20 para 51%, respectivamente, com o aumento da COV no R1 de 3,5 para 5,3 g DQO (L d)<sup>-1</sup> (Figura 5).



**FIGURA 5.** Eficiências médias de remoção de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no conjunto de reatores UASB, em série (R1+R2), em função da COV aplicadas no R1.

Segundo Oliveira (1997) e Deng et al. (2008), um dos mecanismos de remoção de nutrientes é a precipitação seguida de retenção no lodo com a formação da estrovita e vivianita, além do fosfato bicálcico, as quais podem representar uma das principais formas de retirada, principalmente, de nitrogênio e fósforo, assim como do Ca, Fe e Mg das águas residuárias.

De acordo com Hawari e Mulligan (2007), a biomassa microbiana proveniente de lodo anaeróbio granulado tem efeitos nas remoções de metais em virtude dos processos de bioadsorção e bioacumulação, as quais consistiram na habilidade que certos tipos de biomassa têm em acumular metais pesados em soluções aquosas, principalmente, na presença de cálcio no lodo e com valores de pH acima de 5,5. A presença de lodo biológico no reator UASB e a boa capacidade de retenção de sólidos dos reatores anaeróbios provocaram acumulação de nutrientes no lodo, sendo assim, foram observadas altas remoções de Cu, Fe, Mn e Zn no sistema de tratamento anaeróbio em série.

## CONCLUSÃO

O sistema de tratamento com os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em série, tratando água residuária do despulpamento dos frutos do cafeeiro por via úmida, apresentou eficiências de remoção de DQO,

sólidos suspensos, fósforo total e fenóis acima de 78%, com conversão de DQO a metano de até 0,175 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida d)<sup>-1</sup> no conjunto de reatores UASB.

A água residuária proveniente da fazenda produtora de café apresentou toxicidade aos reatores, no qual foram observados acúmulos de AVT e diminuição do pH e AT, que foram refletidos na baixa produção volumétrica de metano.

A utilização do segundo reator, em série, foi importante para manter as altas eficiências de remoção estáveis, principalmente quando ocorreram distúrbios no primeiro reator.

## REFERÊNCIAS

AITKEN, M. D.; MASSEY, I. J.; CHEN, T.; HECK, P. E. Characterization of reaction products from the enzyme catalyzed oxidation of phenolic pollutants. **Water Research**, v.28, n. 9, p. 1879-1889, 1994.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BOUALLAGUI, H.; TORRIJOS. M.; GODON, J. J.; MOLETTA, R. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, n. 21, p. 193 – 197, 2004.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. A. de. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**, v.28, n.2, p.364-377, 2008.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Caracterização físicoquímica, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, v.26, n.4, p.514-524, 2010.

CARLSSON, M.; LAGERKVIST, A.; MORGAN-SAGASTUME, F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. **Waste Management**, v.32, p.1634–1650, 2012.

CHERNICHARO, C. A. L. de. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

DENG, L. W.; ZHENG, P.; CHEN, Z. A.; MAHMOOD, Q. Improvement in post-treatment of digested swine wastewater. **Bioresource Technology**, v.99, n.8, p.3136-3145, 2008.

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

GOMES, D. R. S.; PAPA, L. G.; CICHELO, G. C. V.; BELANÇON, D.; POZZI, E. G.; BALIEIRO, J. C. C.; MONTERREY-QUINTERO, E. S.; TOMMASO, G. Effect of enzymatic pretreatment and increasing the organic loading rate of lipid-rich wastewater treated in a hybrid UASB reactor. **Desalination**, v. 279, p. 96–103, 2011.

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

HAWARI, A.H.; MULLIGAN, C. N. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. **Process Biochemistry**, v.41, p.187-198, 2007.

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**, Alexandria, v.55, n.5, p. 448-453, 1983.

LO MÔNACO, P. A.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, M. A.; JORDÃO, C. P. Eficiência de materiais orgânicos filtrantes no tratamento de águas residuárias da lavagem e despulpa dos frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, v.10, n.1-4, p.40-7, 2002.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003. 1334 p.

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.

OLIVEIRA, R. A. de, FORESTI, E. Balanço de massa de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura. **Revista Engenharia Agrícola**, v.24, n.3, p.807-820, 2004.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M. Produção de biogás no tratamento dos líquidos do processamento de *Coffea arábica* L. em reator anaeróbio UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café. **Ciência e Agrotecnologia**, v.32, n.3, p.938-947, 2008.

PRADO M. A. C.; CAMPOS C. M. M.; SILVA J. F. Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café. **Ciências e Agrotecnologia**, v.34, n.2, p.475-484, 2010.

SELVAMURUGAN, M., DORAISAMY, P., MAHESWARI M. An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. **Ecological Engineering**, v.36, p.1686-1690, 2010.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food Phenolics**: sources, chemistry, effects and applications. Basel: Technomic Publishing, 1995. 331 p.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Coffee: World Markets and Trade. Disponível em <<http://www.fas.usda.gov/http/coffee.asp>>. Acesso em: 04 nov de 2013.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. Chichester: John Wiley and Sons, 1994. 226 p.

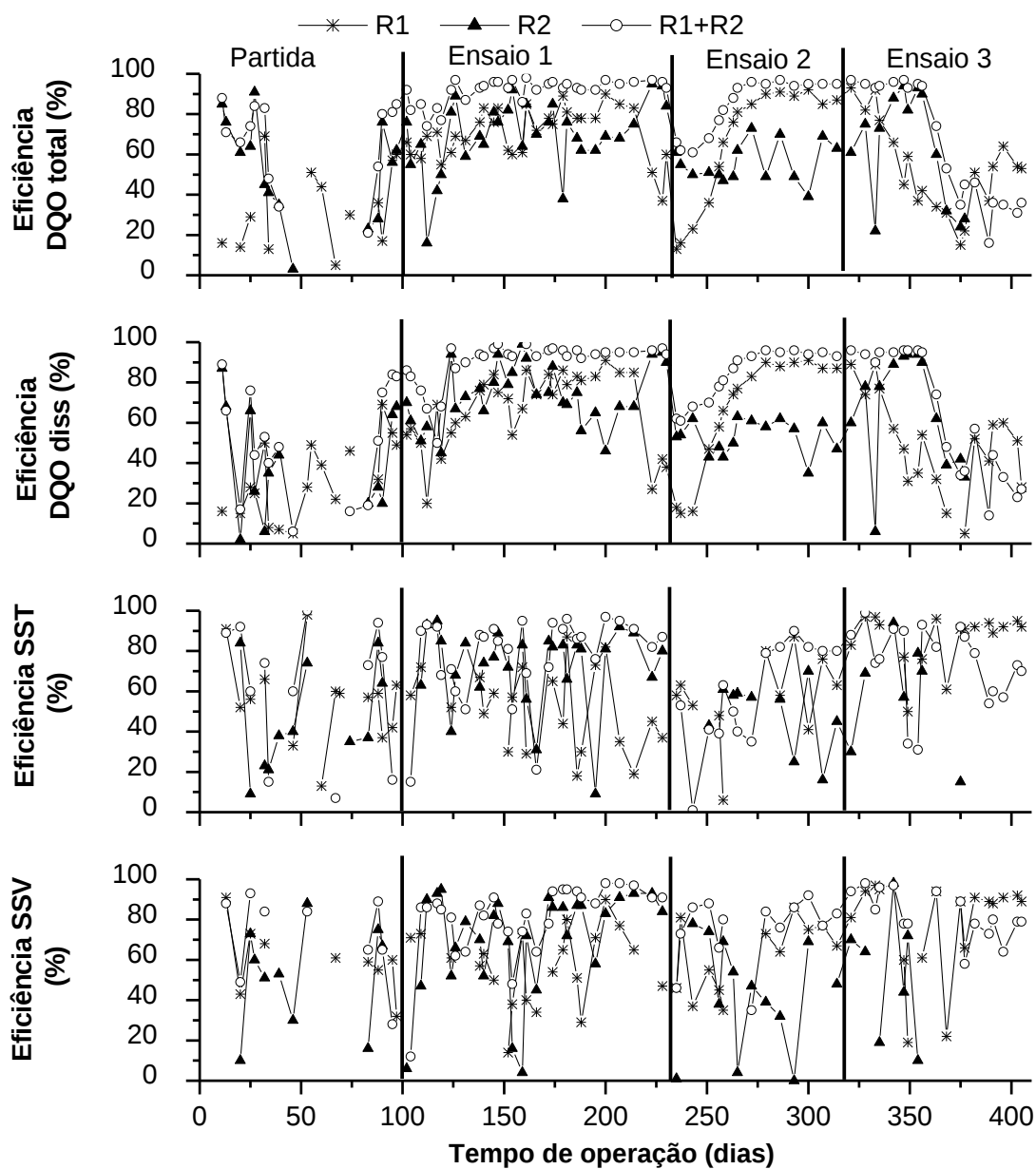
VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTA, I. Treatment of phenol and cresol in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v.39, p.154-70, 2005.

## **APÊNDICES**

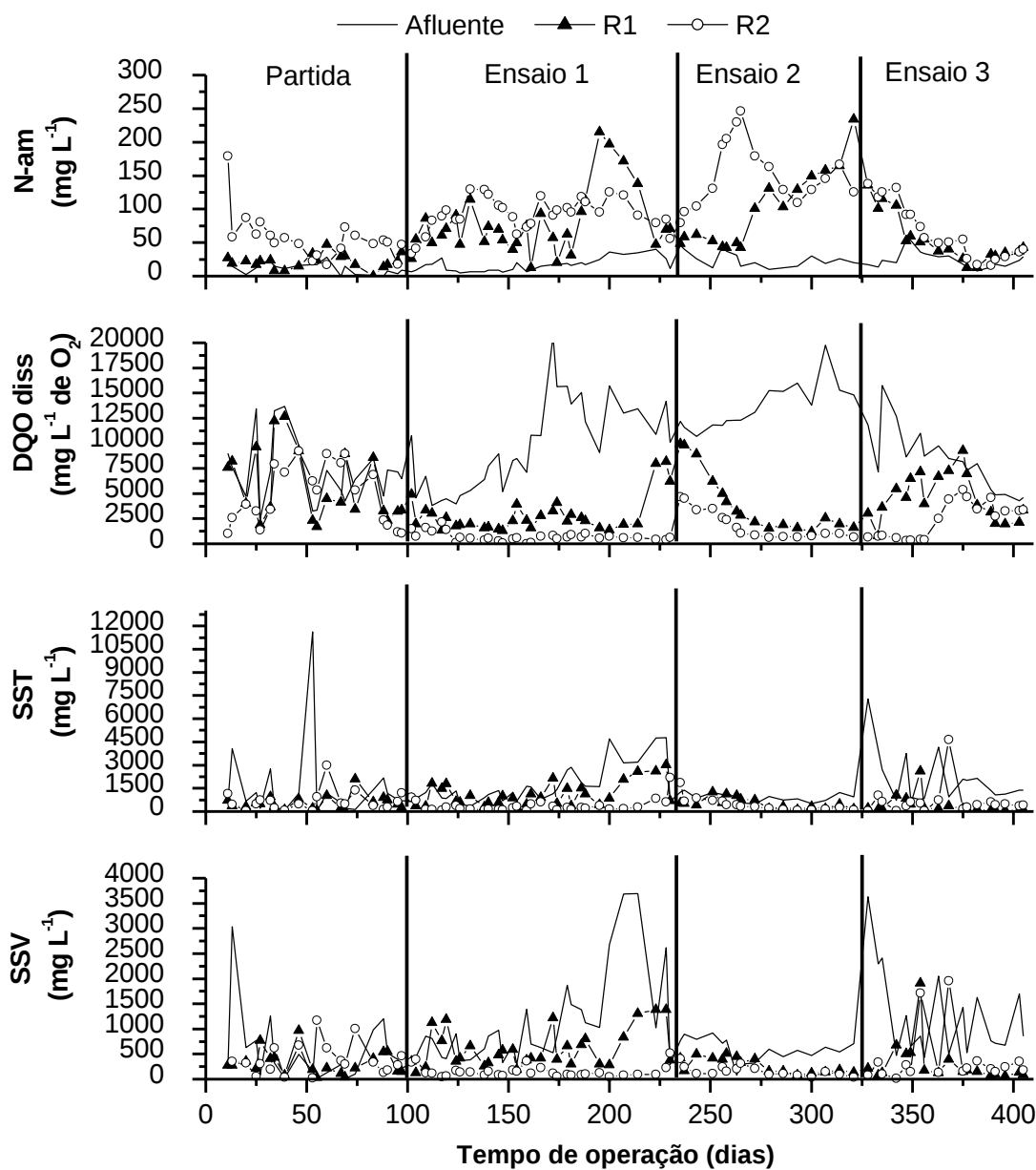
**APENDICE 1A.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) do pH, dos ácidos voláteis totais (AVT), da alcalinidade total (AT), parcial (AP), intermediária (AI) e da relação AI/AP no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

| Parâmetros                                        | Amostras | Ensaio  |         |         |         | C.V. (%) | Teste F |
|---------------------------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
|                                                   |          | Partida | 1       | 2       | 3       |          |         |
| pH                                                | Afluente | 6,49 b  | 6,96 a  | 6,86 ab | 7,08 a  | 8        | 4,0**   |
|                                                   | R1       | 6,19 b  | 7,23 a  | 6,92 ab | 5,29 c  | 13       | 20,1**  |
|                                                   | R2       | 6,96 b  | 7,67 a  | 7,70 a  | 6,76 b  | 10       | 7,7**   |
| AVT<br>(mg CH <sub>3</sub> COOH L <sup>-1</sup> ) | Afluente | 1402 a  | 766 b   | 899 ab  | 613 b   | 63       | 6,8**   |
|                                                   | R1       | 2607 a  | 1161 b  | 1243 b  | 2945 a  | 63       | 12,0 ** |
|                                                   | R2       | 2106 a  | 236 b   | 662 b   | 1535 a  | 93       | 17,1**  |
| AT<br>(mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )     | Afluente | 904     | 796     | 723     | 945     | 46       | 1,2 ns  |
|                                                   | R1       | 1482 b  | 2012 a  | 2247 a  | 1225 b  | 37       | 9,2**   |
|                                                   | R2       | 2199    | 2182    | 2137    | 2125    | 21       | 0,1 ns  |
| AP<br>(mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )     | Afluente | 198 b   | 289 ab  | 248 ab  | 406 a   | 65       | 4,1**   |
|                                                   | R1       | 283 b   | 1076 a  | 1257 a  | 205 b   | 80       | 15,9**  |
|                                                   | R2       | 797 b   | 1623 a  | 1615 a  | 898 b   | 44       | 13,3**  |
| AI<br>(mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )     | Afluente | 706     | 506     | 469     | 519     | 52       | 2,6 ns  |
|                                                   | R1       | 1198    | 935     | 990     | 1020    | 44       | 1,3 ns  |
|                                                   | R2       | 1401 a  | 558 b   | 522 b   | 1226 a  | 70       | 10,7**  |
| AI/AP                                             | R1       | 2,64 a  | 1,37 ab | 0,84 b  | 0,96 ab | 88       | 4,3**   |
|                                                   | R2       | 3,01 a  | 0,35 b  | 0,34 b  | 1,16 ab | 215      | 5,3**   |

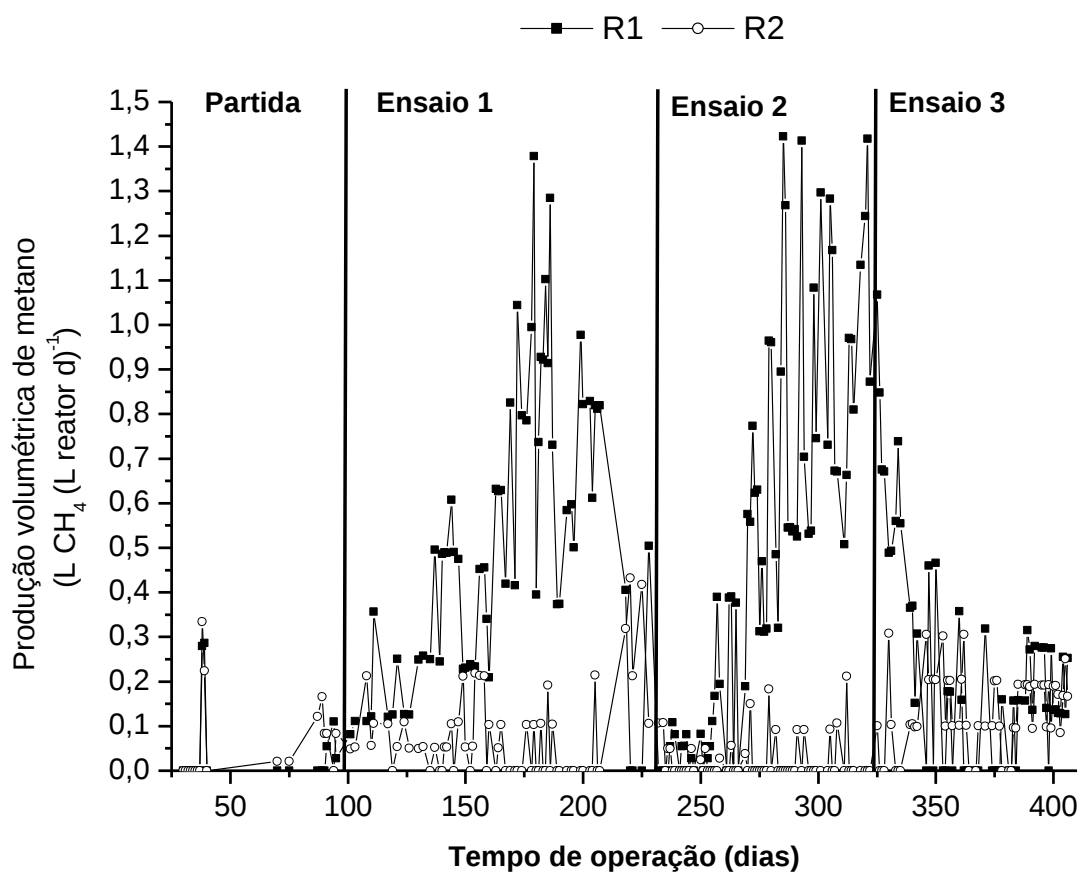
Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.



**APÊNDICE 1B.** Eficiências de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO total) e dissolvida (DQO diss), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) nos reatores R1 e R2 e no conjunto (R1+R2), na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.



**APÊNDICE 2B.** Nitrogênio amoniacal (N-am), demanda química de oxigênio dissolvida (DQO diss), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) no afluentes e nos efluentes dos reatores R1 e R2, na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.



**APÊNDICE 2B.** Produção volumétrica de metano nos reatores R1 e R2, na partida e nos ensaios 1, 2 e 3.

## CAPÍTULO 5 – DESEMPENHO DE REATORES UASB, EM SÉRIE, NA CONVERSÃO DA VINHAÇA E MELAÇO

**RESUMO** – Neste trabalho foi avaliado o desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), instalados em série, em escala de bancada, na conversão da vinhaça e melaço, em condições mesofílicas de temperatura, sob cargas orgânicas volumétricas (COV) crescentes. Os tempos de detenção hidráulicos (TDH) aplicados no primeiro (R1) e segundo (R2) reatores UASB foram, respectivamente, de 68 e 155 h, e as COV aplicadas variaram de 1,4 a 5,6 g DQO total (L d)<sup>-1</sup> no R1. Na entressafra foi utilizado o melaço para manutenção da atividade da microbiota nos reatores e consequentemente a produção de metano. Houve utilização da alcalinidade do efluente anaeróbio de reatores tratando águas residuárias de suinocultura para a correção do pH do afluente. As eficiências médias de remoção de DQO total e sólidos suspensos totais (SST) no sistema de reatores UASB (R1+R2) variaram, respectivamente, de 40 a 75% e de 61 a 81%; com conversão da DQO removida à metano máxima de 0,265 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida)<sup>-1</sup>. A utilização do segundo reator em série, do melaço na entressafra e da recirculação do efluente de reator anaeróbio tratando águas residuárias de suinocultura para corrigir o pH foram importantes para manter a eficiências de remoção e de produção de metano, sobretudo quando ocorreram distúrbios no primeiro reator, em virtude do aumento da COV e da diminuição do pH no R1.

**Palavras-chave:** carga orgânica volumétrica, metano, reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo

## PERFORMANCE OF ANAEROBIC REACTORS IN SERIES, FOR THE CONVERSION OF VINASSE AND MOLASSES

**ABSTRACT** – This study evaluated the performance of two upflow anaerobic sludge blanket (UASB) installed in series, bench scale, for the conversion of vinasse and molasses under mesophilic reactors temperature and increasing organic loading rates (OLR). The hydraulic retention time (HRT) applied in the first (R1) and second (R2) UASB reactors were, respectively, 68 and 155 h and the OLR applied ranged from 1.4 to 5.6 g COD (L d)<sup>-1</sup> in R1. During the off season molasses was used for the maintenance of the microbial activity in the reactors and hence methane production. Anaerobic effluent alkalinity was used to correct the influent pH. The average COD and total suspended solids (TSS) removal efficiencies of in the set of UASB reactors (R1 + R2) ranged, respectively, from to 40-75% and from to 61-81%, with maximum conversion of removed COD to methane of 0.265 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida)<sup>-1</sup>. The use of the second reactor in series, the molasses during off season and anaerobic effluent from a reactor treating swine wastewater recirculation to adjust the pH were important to maintain removal efficiencies and the methane production, especially when disturbances occurred in the first reactor, due to increased OLR and consequent pH decrease in R1.

**Keywords:** organic loading rates, methane, upflow anaerobic sludge blanket reactor

## INTRODUÇÃO

O Brasil é, juntamente com a Índia, o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com produção na safra 2012/2013 de 518,5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (IBGE, 2013).

A crescente demanda pelo etanol automotivo faz com que as atenções se voltem para o aumento da produção de resíduos, principalmente a vinhaça, esta que é o principal subproduto da agroindústria canavieira. É resultante da destilação do vinho, que é produto da fermentação do caldo da cana-de-açúcar ou melaço no processo de fabricação do etanol.

No Brasil, a vinhaça quando disposta adequadamente no solo agrícola é utilizada como fertilizante. Porém, as principais dificuldades relacionadas à disposição final da vinhaça são geralmente os altos valores de DQO (demanda química de oxigênio), que possuem valores de 15 a 65 g L<sup>-1</sup> e o baixo pH, que varia de 4 a 5 (CORTEZ; FREIRE; ROSILLO-CALLE, 1998; SATYAWALY; BALAKRISHNAN, 2007).

O tratamento anaeróbio é uma das melhores alternativas para subprodutos altamente poluidores, como resíduos sólidos orgânicos, efluentes industriais, esgoto sanitário doméstico e águas residuárias de produções agropecuária. O metano, lodo e efluente estabilizados produzidos durante o tratamento anaeróbio podem ser utilizados como combustível e fertilizante, respectivamente (BRUNO; OLIVEIRA, 2008).

Dentre as configurações anaeróbias mais utilizadas no tratamento da vinhaça, destacam-se os reatores do tipo UASB em um estágio (SOUZA; FUZARO; POLEGATO, 1992; INCE et al., 2005; CHAMY, et al., 2007).

A utilização de sistemas de tratamento anaeróbio em série pode melhorar a estabilidade, facilitar a operação, possibilitar a redução do volume dos reatores e reduzir os problemas com a duplicação excessiva de bactérias acidogênicas e consequente diminuição das arqueias metanogênicas. As vantagens do uso do processo anaeróbio em série são a acomodação no reator do primeiro estágio das variações das cargas orgânicas do afluente, permitindo a aplicação de cargas mais constantes no segundo reator (BOUALLAGUI et al., 2004).

Portanto, no presente trabalho foi avaliado o desempenho de reatores UASB em série, em escala de bancada, na conversão da vinhaça e do melaço em metano, lodo e efluente estabilizado sob diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV), em condições de temperatura mesofílicas.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

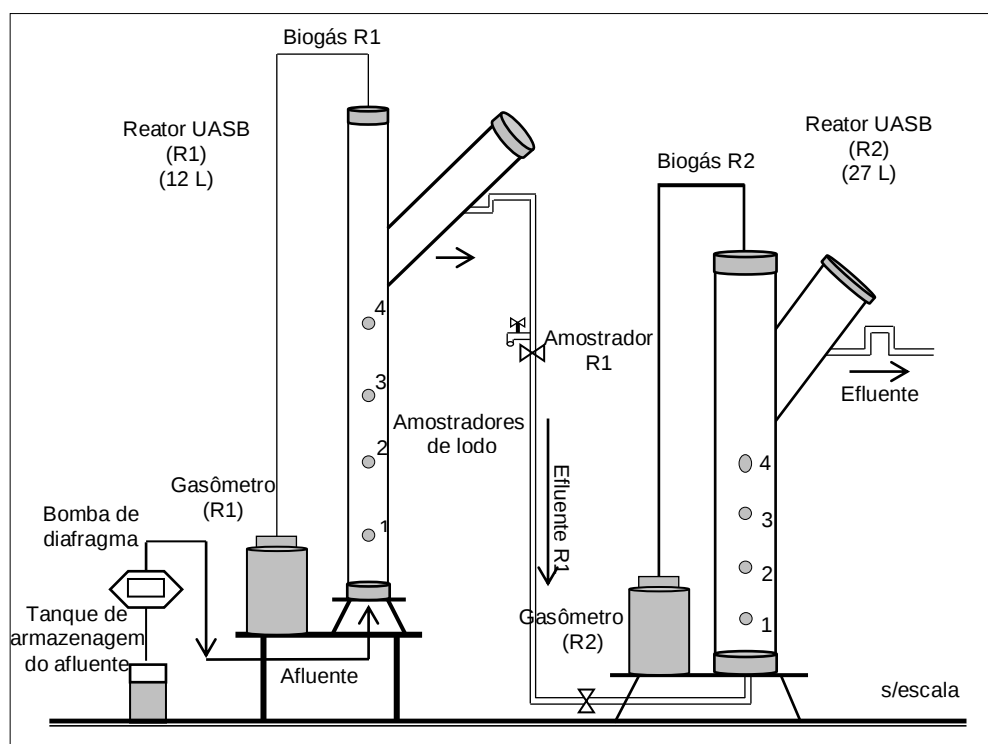
O trabalho foi realizado nas instalações experimentais e no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foi construído um sistema de tratamento composto por dois reatores UASB, em escala de bancada, instalados em série. Os reatores foram construídos com tubos de PVC e separador de fases não convencional, com ramificação na lateral em forma de “Y”, com ângulo de 45° em relação à vertical (Figura 1), conforme descrito por Haandel et al. (1999). Os volumes foram de 12 L para o primeiro reator (R1), com 100 mm de diâmetro e 1470 mm de altura, e de 27 L para o segundo reator (R2), com 150 mm de diâmetro e 1500 mm de altura. Para o monitoramento da produção de biogás, foram instalados gasômetros de fibra de vidro com volume de 35 L em cada reator.

Foi utilizado, como inóculo, lodo com concentrações de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) de 45,6 g L<sup>-1</sup> e 30,4 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, proveniente de um reator UASB em escala-piloto tratando águas residuárias de suinocultura. O volume de lodo colocado em cada reator UASB foi suficiente para preencher em torno de 30% do volume total.

A vinhaça foi obtida semanalmente numa destilaria de etanol da região de Ribeirão Preto–SP de junho a dezembro de 2012 e de abril a junho de 2013, e foram mantidas refrigeradas à 3°C antes de sua utilização.

O experimento teve início no dia 18/06/12 e término no dia 07/06/13, totalizando 355 dias de operação. As condições operacionais da partida e dos ensaios 1 e 2 do experimento com o sistema de tratamento estão resumidas na Tabela 1.



**FIGURA 1.** Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbico com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC, em escala de bancada.

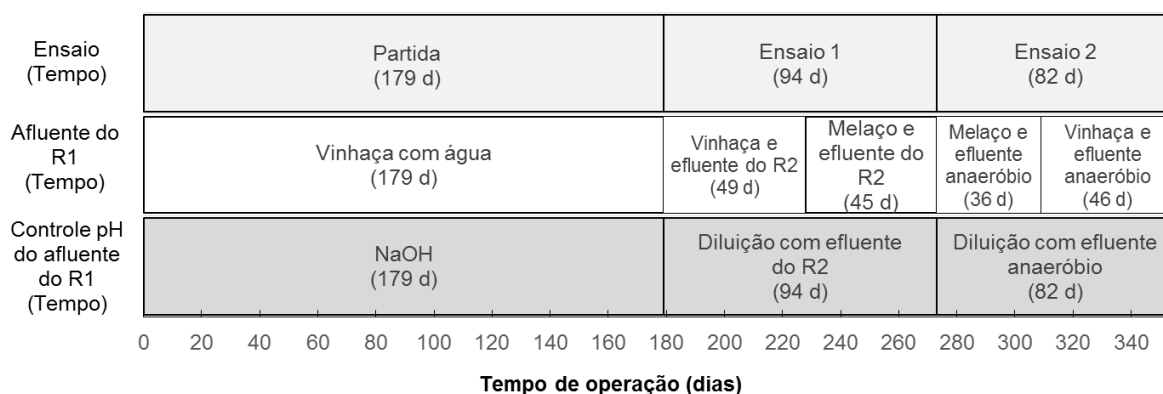
**TABELA 1.** Condições operacionais e características do afluente durante a partida dos reatores UASB (R1 e R2), em série, tratando vinhaça.

| Ensaio  | Duração (dias) | Reator UASB |     | Afluente                     |                                            | COV<br>(g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) |
|---------|----------------|-------------|-----|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|         |                | TDH (horas) |     | SST<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | DQO<br>(mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) |                                                      |
|         |                | R1          | R2  | R1                           | R1                                         | R1                                                   |
| Partida | 179            | 68          | 155 | 874                          | 3908                                       | 1,4                                                  |
| 1       | 94             | 68          | 155 | 6391                         | 16032                                      | 5,6                                                  |
| 2       | 82             | 68          | 155 | 7389                         | 10603                                      | 3,7                                                  |

TDH - tempo de detenção hidráulica; SST - sólidos suspensos totais; DQO - demanda química de oxigênio; COV - carga orgânica volumétrica.

O experimento foi dividido em três ensaios, mantendo-se o TDH no R1 e R2 e variando-se a carga orgânica volumétrica (COV) com o aumento da DQO total do afluente do reator UASB R1 em relação à partida, conforme apresentado na Tabela 1.

Iniciou-se a partida com carga orgânica volumétrica (COV) de 0,2 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup> no R1, a que foi aumentada gradativamente até 5,5 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>. Para a obtenção das COV desejadas foi necessário produzir o afluente com a diluição da vinhaça em água, inicialmente, e o pH foi corrigido com hidróxido de sódio (12 M) para valores próximos a 7,0 (Figura 2).



**FIGURA 2.** Diagrama esquemático com a duração dos ensaios, característica e diluição do afluente no reator UASB R1 no tratamento de vinhaça.

Também foi realizada suplementação com fontes de fósforo e nitrogênio, di-hidrogenofosfato de potássio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e uréia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O), no afluente para atender a relação 350:5:1 de DQO:N:P, conforme recomendado por Souza et al. (1999).

No ensaio 1 também foi realizada diluição do afluente com o efluente do R2 e vinhaça na proporção 3:1 (Figura 2).

Com o final da safra da cana-de-açúcar em Dezembro/2012, no afluente a vinhaça foi substituída por melaço, a qual era diluído com o efluente do R2, continuou-se com a correção do pH e com a suplementação de N e P. Porém, aos 255 dias de operação, foi observada a acidificação dos reatores, retirando-se a diluição com o efluente.

No ensaio 2, o melaço foi diluído em efluente de reatores anaeróbios tratando águas residuárias de suinocultura. Com início da safra em Abril/2013, o melaço foi substituído por vinhaça, aos 310 dias de operação, a qual passou a ser diluída com

o efluente anaeróbio de suinocultura na proporção de 3:1 (Figura 2). Neste ensaio não foi necessária a correção do pH e suplementação de N e P no afluente.

Na Tabela 2 estão apresentados os exames físicos e as determinações dos constituintes orgânicos e inorgânicos efetuados nas amostras coletadas, frequência de realização e as fontes das metodologias utilizadas.

**TABELA 2.** Exames e determinações, frequências e fontes das metodologias utilizadas.

| <b>Exames e determinações<br/>Afluente e efluentes</b>                                                                 | <b>Frequência</b>  | <b>Referência Bibliográfica</b>                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------|
| pH                                                                                                                     | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005)                                 |
| Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI)                                                             | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005), JENKINS et al. (1983)          |
| Ácidos voláteis totais (AVT)                                                                                           | 2 vezes por semana | Dilallo e Albertson (1961)                             |
| Sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV)                                                           | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005)                                 |
| Demanda química de oxigênio (DQO total); DQO da fração dissolvida (DQO diss) e da fração de sólidos suspensos (DQO SS) | 2 vezes por semana | APHA, AWWA, WEF (2005) e Oliveira (1997)               |
| Nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal (N-am), nitrogênio orgânico (N-org.)                                      | 1 vez por semana   | APHA, AWWA, WEF (2005)                                 |
| Fósforo total (P-total)                                                                                                | 1 vez por semana   | APHA, AWWA, WEF (2005)                                 |
| K, Na, Mg, Ca, Cu, Mn, Fe, Zn                                                                                          | 1 vez por semana   | APHA, AWWA, WEF (2005)                                 |
| <b>Biogás</b>                                                                                                          |                    |                                                        |
| Produção                                                                                                               | Diária             | Oliveira (1997) (gasômetros)                           |
| Composição                                                                                                             | Semanal            | APHA, AWWA, WEF (2005) utilizando cromatografia gasosa |
| <b>Lodo</b>                                                                                                            |                    |                                                        |
| Sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV)                                                                        | Quinzenal          | APHA, AWWA, WEF (2005)                                 |

Para a determinação das concentrações de sólidos voláteis do lodo, amostras foram retiradas nos pontos de coleta de 1 a 4 (pontos de amostragem equidistantes (200 mm), da região superior da manta, ponto 4, até a base do reator, ponto 1), na manta de lodo dos reatores UASB (R1 e R2), durante a partida e os ensaios 1 e 2.

O volume de metano foi corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 0°C e 1 atm).

As temperaturas médias do ar referentes aos períodos dos ensaios do experimento foram obtidas na Estação Agroclimatológica do Departamento de Ciências Exatas da FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foi realizada análise de variância dos valores obtidos por meio do teste F e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5%, considerando-se o delineamento inteiramente casualizado, com três tratamentos (partida, ensaios 1 e 2) e diferentes números de repetições para cada atributo avaliado, de acordo com a frequência de amostragem e período de operação dos reatores UASB. Para o cálculo das eficiências de remoção dos atributos analisados, foram considerados apenas os valores positivos.

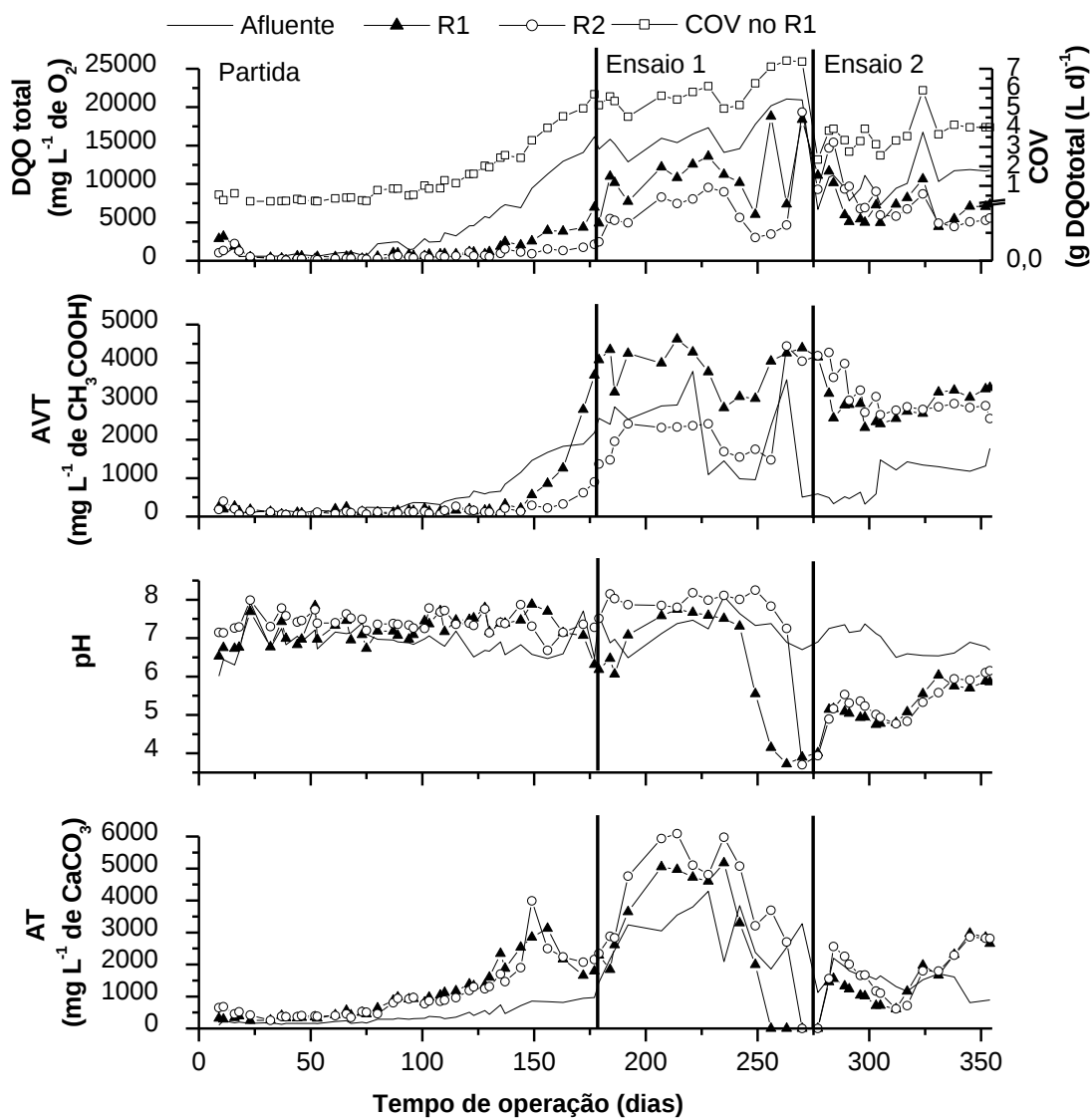
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partida dos reatores UASB em série foi iniciada com DQO no afluente de 800 mg L<sup>-1</sup> e COV de 0,2 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no R1, a qual foi aumentada gradativamente. Após 176 dias de operação, foi atingida DQO de 16000 mg L<sup>-1</sup> e COV de 5,5 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> (Figura 2).

Durante a partida ocorreram acréscimos na alcalinidade total (AT) e consumo de ácidos voláteis totais (AVT) no sistema de reatores UASB. De acordo com Gerardi (2003), para que exista estabilidade no processo anaeróbico é recomendável valores de AVT na faixa de 50 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Isto foi observado nos efluentes dos reatores R1 e R2 até os 160 dias de operação. Porém, no final da partida as concentrações de AVT no R1 e R2 aumentaram para valores máximos de 3600 e 900 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 2).

Devido aos altos valores de AVT, o pH do R1 diminuiu para valores próximos de 6,0 (Figura 2). A fim de corrigir os valores de pH no R1, aproveitando os altos valores de AT e menores de AVT, o efluente do R2 foi utilizado em substituição a água e o NaOH para a diluição da vinhaça do afluente na proporção 3:1, ainda no ensaio 1. Com o final da safra de cana-de-açúcar, a vinhaça foi substituída pelo melaço aos 230 dias de operação.

No final do ensaio 1 a partir de 245 dias de operação, a COV aplicada no R1 foi aumentada gradativamente até 7,0 g DQO<sub>total</sub> (L d)<sup>-1</sup>. Porém, foram observadas reduções acentuadas da AT e do pH dos reatores UASB em virtude do aumento dos AVT no afluente e efluentes (Figura 2).



**FIGURA 3.** Ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), pH e demanda química de oxigênio total (DQO<sub>total</sub>) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1.

Com isso, no ensaio 2, retirou-se a diluição com o efluente do R2, devido a sua acidificação, e a fim de recuperar os reatores UASB. A COV foi diminuída para valores próximos de  $3,5 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$  e como afluente foi utilizado efluente de reatores anaeróbios horizontais tratando águas residuárias de suinocultura e melaço até os 310 dias de operação. A partir deste dia, o melaço foi substituído pela vinhaça. Neste ensaio, observou-se consumo de AVT e aumento da AT e pH nos reatores UASB indicando recuperação do sistema de tratamento do choque de carga orgânica no final do ensaio 1 (Figura 2).

Riaño; Molinuevo e García-González (2011) observaram que a co-digestão da vinhaça com os dejetos de suínos em reator de mistura completa (CSTR) de 7 L, melhorou a eficiência de remoção de DQO total e SSV em 52% e 61%, respectivamente, em relação a digestão do dejetos sozinho. No presente trabalho, houve aumento significativo ( $p < 0,01$ ) na eficiência de remoção de SSV de 61% para 83%, ou seja, um aumento de 36% do ensaio 1 para o 2 com a adição de efluente tratado (Tabela 3). De acordo com os autores, a capacidade tampão e a adição de macro e micro nutrientes, proporcionados pela adição de dejetos de suínos no afluente, podem melhorar a estabilidade do processo.

No afluente da partida e dos ensaios 1 e 2, os valores médios da DQOtotal foram de 3908, 16032 e 10602  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, e diferiram entre si ( $p < 0,01$ ), as concentrações de SST foram de 751, 4795 e 6301  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Os valores médios de DQOtotal, DQOdiss, DQOss, SST, SSF e SSV no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) foram significativamente menores na partida ( $p < 0,01$ ), coincidindo com as menores COV aplicadas de 1,4 e 0,5  $\text{g DQOtotal (L d)}^{-1}$  no R1 e R2, respectivamente (Tabela 3).

Durante a partida de reator UASB, em escala real, tratando vinhaça de destilaria para produção de bebidas alcoólicas, Ince et al. (2005) aplicaram COV de 1,0 a  $4,5 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$  e obtiveram eficiências de remoção de DQO de 70 a 85%, valores próximos ao observado no presente trabalho, na partida, quando a COV atingiu valores de  $5,5 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$  e enquanto foi mantida no ensaio 1 (Figura 3 e Tabela 3).

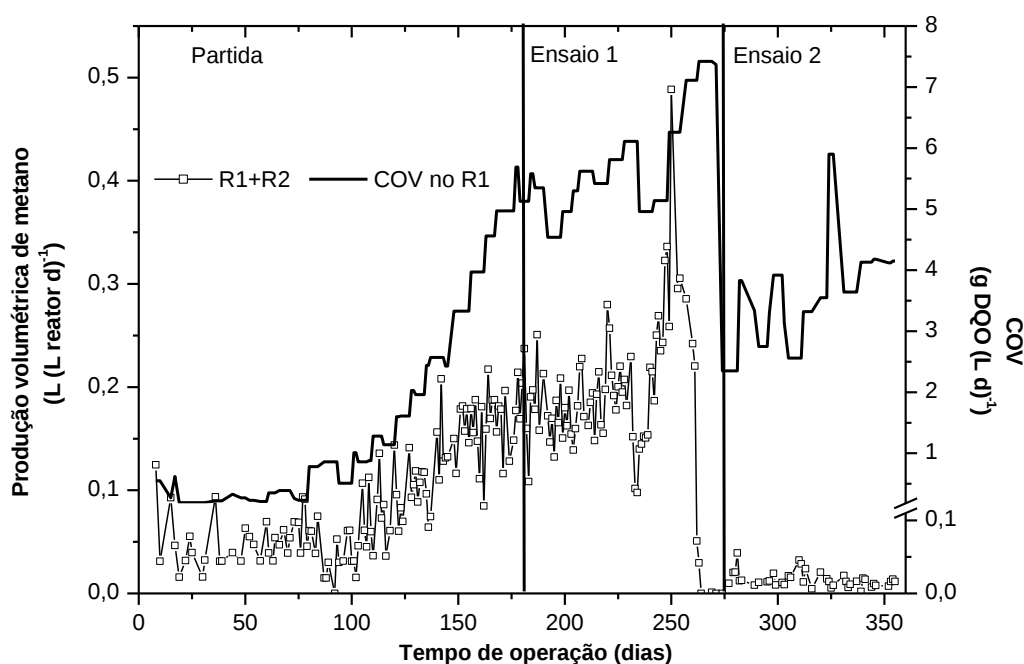
**TABELA 3.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura média do ar, carga orgânica volumétrica (COV), DQO total, dissolvida (DQOdiss) e suspensa (DQOss), sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros                           | Amostras                         | Ensaio   |        |         | C.V. (%) | Teste F |         |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------|--------|---------|----------|---------|---------|
|                                      |                                  | Partida  | 1      | 2       |          |         |         |
| Temperatura (°C)                     | -                                | 22,6 b   | 24,1 a | 21,0 c  | 12       | 27,2**  |         |
| COV (g DQOtotal(L d) <sup>-1</sup> ) | R1                               | 1,4 c    | 5,6 a  | 3,7 b   | 49       | 56,8**  |         |
|                                      | R2                               | 0,5 c    | 4,0 a  | 2,6 b   | 45       | 123,7** |         |
| DQOtotal                             | mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> | Afluente | 3908 c | 16032 a | 10602 b  | 49      | 56,9**  |
|                                      |                                  | R1       | 1486 c | 11511 a | 7066 b   | 46      | 115,5** |
|                                      |                                  | R2       | 761 b  | 6461 a  | 7764 a   | 55      | 100,4** |
|                                      | E (%)                            | R1       | 59 a   | 32 b    | 35 b     | 38      | 19,7**  |
|                                      |                                  | R2       | 43     | 39      | -        | 50      | 0,3 ns  |
|                                      |                                  | R1+R2    | 75 a   | 61 b    | 40 c     | 33      | 30,0**  |
| DQOdiss                              | mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> | Afluente | 3129 c | 13880 a | 8989 b   | 48      | 64,3**  |
|                                      |                                  | R1       | 973 c  | 9530 a  | 6156 b   | 46      | 139,4** |
|                                      |                                  | R2       | 586 b  | 5971 a  | 7065 a   | 50      | 127,5** |
|                                      | E (%)                            | R1       | 67 a   | 33 b    | 32 b     | 35      | 33,8**  |
|                                      |                                  | R2       | 34     | 30      | -        | 64      | 0,1 ns  |
|                                      |                                  | R1+R2    | 76,a   | 52 b    | 32 c     | 29      | 48,7**  |
| DQOss                                | mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> | Afluente | 779 b  | 2152 a  | 1613 ab  | 102     | 3,5**   |
|                                      |                                  | R1       | 513 b  | 1981 a  | 910 ab   | 131     | 6,7**   |
|                                      |                                  | R2       | 175 b  | 677 a   | 699 a    | 100     | 9,2**   |
|                                      | E (%)                            | R1       | 25     | 33      | 40       | 50      | 0,7 ns  |
|                                      |                                  | R2       | 57     | 37      | 34       | 53      | 1,6 ns  |
|                                      |                                  | R1+R2    | 68     | 54      | 55       | 42      | 0,9 ns  |
| SST                                  | mg L <sup>-1</sup>               | Afluente | 874 b  | 6391 a  | 7389 a   | 90      | 28,2**  |
|                                      |                                  | R1       | 564 b  | 2117 a  | 2456 a   | 97      | 12,2**  |
|                                      |                                  | R2       | 140 b  | 2124 a  | 1659 a   | 111     | 16,3**  |
|                                      | E (%)                            | R1       | 28 b   | 66 a    | 78 a     | 62      | 16,4**  |
|                                      |                                  | R2       | 78 a   | -       | 59 b     | 41      | 11,5**  |
|                                      |                                  | R1+R2    | 81 a   | 61 b    | 75 ab    | 40      | 9,1**   |
| SSF                                  | mg L <sup>-1</sup>               | Afluente | 464 b  | 2518 a  | 3263 a   | 117     | 14,5**  |
|                                      |                                  | R1       | 288 b  | 808 a   | 850 a    | 108     | 6,2**   |
|                                      |                                  | R2       | 79 b   | 966 a   | 788 a    | 150     | 8,2**   |
|                                      | E (%)                            | R1       | 25 b   | 71 a    | 77 a     | 70      | 13,0**  |
|                                      |                                  | R2       | 82     | -       | 67       | 27      | 2,2 ns  |
|                                      |                                  | R1+R2    | 82     | 59      | 83       | 37      | 2,9 ns  |
| SSV                                  | mg L <sup>-1</sup>               | Afluente | 410 b  | 3872 a  | 4126 a   | 93      | 29,0**  |
|                                      |                                  | R1       | 275 b  | 1309 a  | 1605 a   | 101     | 14,7**  |
|                                      |                                  | R2       | 61 b   | 1158 a  | 870 a    | 104     | 19,7**  |
|                                      | E (%)                            | R1       | 49 b   | 65 ab   | 73 a     | 36      | 4,8**   |
|                                      |                                  | R2       | 82 a   | 18 c    | 57 b     | 33      | 43,1**  |
|                                      |                                  | R1+R2    | 84 a   | 61 b    | 83 a     | 21      | 8,5**   |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Chamy et al. (2007), em reator UASB, em escala de bancada, alcançaram valores de remoção de DQO de 47 a 93 %, aplicando COV de 0,5 a 5,0 g DQO (L d)<sup>-1</sup>. No presente estudo, com os dois reatores UASB em série (R1+R2), as eficiências foram menores e similares, com valores médios de 40 a 75% (Tabela 3). A baixa remoção de DQO no ensaio 2 foi provocada pelo acúmulo de AVT nos efluentes dos reatores UASB, pois estes foram operados numa faixa de pH e AVT desfavoráveis à atividade das arqueias metanogênicas.

As maiores concentrações de metano no R1 e R2 ocorreram na partida, de 71 e 78%, respectivamente ( $p < 0,01$ ) (Tabela 4). No conjunto de reatores UASB (R1+R2), a maior produção volumétrica foi no ensaio 1, quando foram aplicadas as maiores COV e a temperatura média do ar foi maior, 24,1°C (Tabelas 3 e 4 e Figura 4).



**FIGURA 4.** Produção volumétrica de metano no conjunto de reatores UASB (R1+R2), instalados em série e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1.

Em virtude da acidificação dos reatores no final do ensaio 1, a estabilidade dos mesmos foi comprometida, acarretando decréscimo na produção e teor de

metano, pois os reatores foram operados numa faixa de pH e AVT desfavorável à atividade das arqueias metanogênicas. Mesmo com a utilização do efluente de reatores anaeróbios tratando águas residuárias de suinocultura no ensaio 2, não foi possível recuperar as produções volumétricas, específicas e os teores de metano no biogás nos reatores UASB (Figuras 3 e 4 e Tabela 4).

**TABELA 4.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das porcentagens de metano (CH<sub>4</sub>) no biogás, das produções volumétricas e específicas de metano dos reatores UASB em série (R1 e R2) e no conjunto (R1+R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros                                                                   | Amostras | Ensaio  |         |         | C.V. (%) | Teste F |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|---------|---------|---------|----------|---------|
|                                                                              |          | Partida | 1       | 2       |          |         |
| CH <sub>4</sub> (%)                                                          | R1       | 71 a    | 19 b    | 11 c    | 26       | 552,2** |
|                                                                              | R2       | 78 a    | 70 b    | 35 c    | 12       | 284,3** |
| Produção volumétrica<br>(L CH <sub>4</sub> (L reator d) <sup>-1</sup> )      | R1       | 0,238 a | 0,023 b | 0,017 b | 103      | 78,2**  |
|                                                                              | R2       | 0,020 b | 0,262 a | 0,011 b | 69       | 328,9** |
|                                                                              | R1+R2    | 0,087 b | 0,188 a | 0,013 c | 55       | 131,5** |
| Produção específica<br>(L CH <sub>4</sub> (g DQO adicionada) <sup>-1</sup> ) | R1       | 0,195 a | 0,004 b | 0,004 b | 106      | 95,7**  |
|                                                                              | R2       | 0,100 b | 0,178 a | 0,010 c | 134      | 17,9**  |
|                                                                              | R1+R2    | 0,229 a | 0,114 b | 0,013 c | 80       | 52,7**  |
| Produção específica<br>(L CH <sub>4</sub> (g DQO removida) <sup>-1</sup> )   | R1       | 0,187 a | 0,015 b | 0,015 b | 73       | 165,1** |
|                                                                              | R2       | 0,281 a | 0,275 a | 0,045 b | 119      | 3,5*    |
|                                                                              | R1+R2    | 0,265 a | 0,205 b | 0,040 c | 77       | 22,5**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Em um sistema de tratamento composto por um filtro anaeróbio seguido por um reator UASB em escala de bancada tratando vinhaça, Blonskajaa; Menertb e Vilub (2003) observaram produções de metano de 5,7 L d<sup>-1</sup> e remoção de DQO de 94% no sistema, com COV de 5,1 g DQO (L d)<sup>-1</sup> no primeiro reator. No presente estudo foi obtido valor maior de produção de metano de 7,3 L d<sup>-1</sup> no ensaio 1, porém com menores remoções de DQO (56%) no conjunto de reatores UASB (Tabelas 3 e 4). O melhor desempenho na remoção de DQO obtido pelos autores pode ter sido em virtude da inclusão do filtro anaeróbio no sistema de tratamento.

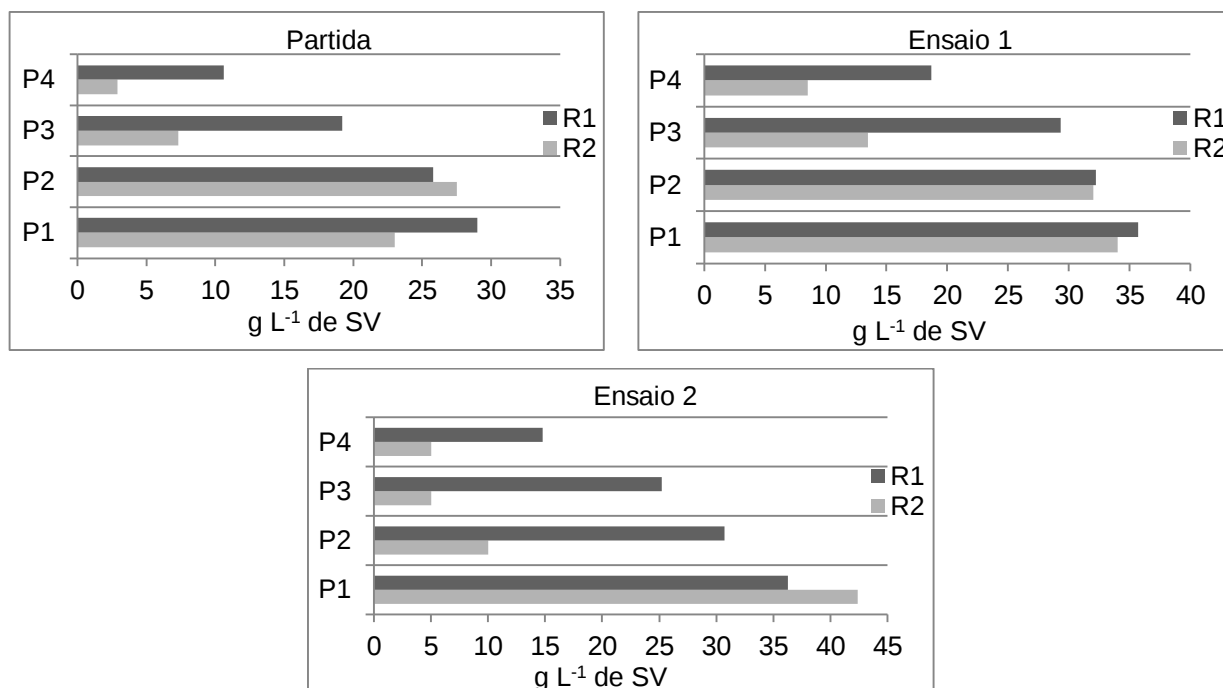
A produção específica de metano no conjunto de reatores UASB (R1+R2) diminuiu de 0,265 para 0,205 L CH<sub>4</sub> (g DQO removida)<sup>-1</sup> da partida para o ensaio 1

( $p < 0,01$ ), em virtude do aumento da COV de 1,4 para 5,6 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> e também da acidificação do R1 no final do ensaio 1 (Tabela 3 e 4).

As melhores conversões de DQO removida em metano ocorreram no R2 nos três ensaios. No ensaio 1, quando foram aplicadas as COV mais elevadas, com valor médio de 5,6 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> no R1, e ocorreram alguns distúrbios; a produção volumétrica de metano foi maior ( $p < 0,01$ ) no conjunto R1+R2, em vista da utilização do R2, onde as condições ambientais para a produção de metano foram mantidas (Figuras 3 e 4 e Tabela 4).

O valor de produção específica de metano no presente trabalho, de 0,205 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida)<sup>-1</sup> no conjunto de reatores R1+R2, foi maior do que a obtida por Selvamurugan et al. (2012), de 0,116 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida)<sup>-1</sup> tratando vinhaça em reator UASB híbrido (16,7 L) com COV de 11,8 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> e TDH de 240 h. Porém, España-Gamboa et al. (2012) obtiveram produção específica maior, de 0,263 L CH<sub>4</sub> (g DQOremovida)<sup>-1</sup>, em reator UASB (3 L) tratando vinhaça, com COV de 17,05 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup> e TDH de 180 h, indicando que ainda é possível manter as boas conversões de DQO a metano com o aumento da COV.

Os valores de SV da manta de lodo dos reatores UASB da base (P1) aumentaram da partida para o ensaio 2, de 29 para 36 g L<sup>-1</sup> e de 23 para 42 g L<sup>-1</sup> no R1 e R2, respectivamente (Figura 5). Nas regiões superiores (P2, P3 e P4), o aumento dos valores de SV foram da partida para o ensaio 1, e foram influenciados pelo aumento da COV e propiciados pelo crescimento contínuo de biomassa microbiana e pela retenção de SSV do afluente. No ensaio 2, os valores de SV nos pontos 2, 3 e 4 no R1 e no R2 mantiveram-se similares no R1 e diminuíram no R2, em virtude da diminuição da COV e acidificação dos reatores, o que resultou em menores conversões de DQO à metano e lodo (Tabela 3 e Figura 3). Contudo, fica evidente que houve conversão de DQO em lodo da partida para o ensaio 1, com os aumentos na COV, e que ocorreram estabilidade nos reatores, com acréscimos na produção de metano e lodo decorrentes das COV crescentes de 1,4 a 5,6 g DQOtotal (L d)<sup>-1</sup>.



**FIGURA 5.** Concentração média de sólidos voláteis (SV) do lodo da manta, obtida de amostras retiradas nos pontos de coleta equidistantes, da base (P1), até o topo (P4), do reator R1 e R2, na partida e nos ensaios 1 e 2.

As concentrações médias de fósforo total (P-total) no afluente foram crescentes ao longo dos ensaios ( $p < 0,01$ ). Os valores foram de 69,5; 323,3 e 437,1 mg L<sup>-1</sup> na partida e nos ensaios 1 e 2, respectivamente. Não houve remoção de P-total na partida e no ensaio 2 no reator R2 (Tabela 5).

As concentrações médias de NTK e N-org no afluente e nos efluentes dos reatores UASB foram menores na partida ( $p < 0,05$ ). As remoções médias de NTK no conjunto R1+R2 na partida e nos ensaios 1 e 2 foram baixas, de 27, 22 e 23%, respectivamente, e não diferiram significativamente entre os ensaios ( $p > 0,05$ ). Para o N-org, as médias de remoção foram maiores, de 72, 46 e 52% na partida e nos ensaios 1 e 2, respectivamente, e não diferiram significativamente entre os ensaios ( $p > 0,05$ ) (Tabela 5).

Essas remoções de NTK, N-org e P-total observadas no sistema de tratamento eram esperadas, pois na digestão anaeróbia ocorrem baixas remoções de nitrogênio e fósforo, uma vez que nesses sistemas não são produzidas grandes quantidades de lodo (METCALF; EDDY, 2003).

**TABELA 5.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) na partida e nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros | Amostras              | Ensaio   |        |         | C.V. (%) | Teste F |         |
|------------|-----------------------|----------|--------|---------|----------|---------|---------|
|            |                       | Partida  | 1      | 2       |          |         |         |
| P-total    | (mg L <sup>-1</sup> ) | Afluente | 69,5 b | 323,3 a | 437,1 a  | 79      | 19,2**  |
|            |                       | R1       | 62,8 c | 236,7 b | 344,5 a  | 55      | 35,8**  |
|            |                       | R2       | 69,1 c | 211,5 b | 363,6 a  | 66      | 24,3**  |
|            | E (%)                 | R1       | 15     | 28      | 30       | 128     | 1,0 ns  |
|            |                       | R2       | -      | 25      | -        | -       | -       |
|            |                       | R1+R2    | 15     | 32      | 25       | 122     | 1,5 ns  |
| NTK        | (mg L <sup>-1</sup> ) | Afluente | 140 b  | 425 a   | 408 a    | 54      | 20,2**  |
|            |                       | R1       | 104 b  | 330 a   | 346 a    | 52      | 24,1**  |
|            |                       | R2       | 92 b   | 337 a   | 306 a    | 43      | 40,6**  |
|            | E (%)                 | R1       | 22     | 29      | 16       | 82      | 1,1 ns  |
|            |                       | R2       | 13     | -       | 15       | 106     | 0,1 ns  |
|            |                       | R1+R2    | 27     | 22      | 23       | 77      | 0,2 ns  |
| N-org      | (mg L <sup>-1</sup> ) | Afluente | 126 b  | 295 a   | 124 b    | 74      | 5,5**   |
|            |                       | R1       | 35 b   | 160 a   | 102 a    | 78      | 15,1**  |
|            |                       | R2       | 20 b   | 158 a   | 101 a    | 73      | 15,6**  |
|            | E (%)                 | R1       | 65     | 42      | 38       | 56      | 3,0 ns  |
|            |                       | R2       | 38 a   | 13 b    | 23 ab    | 97      | 3,3*    |
|            |                       | R1+R2    | 72     | 46      | 52       | 48      | 2,8 ns  |
| N-am       | (mg L <sup>-1</sup> ) | Afluente | 15,2 c | 133,3 b | 287,0 a  | 43      | 231,8** |
|            |                       | R1       | 68,3 c | 174,0 b | 259,3 a  | 59      | 36,5**  |
|            |                       | R2       | 74,6 b | 179,0 a | 215,2 a  | 53      | 30,1**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

As concentrações médias de N-am no afluente e nos efluentes dos reatores R1 e R2 foram significativamente maiores no ensaio 2 e menores na partida ( $p < 0,01$ ). Estes valores de N-am mais elevados no afluente do ensaio 2 foram devidos à utilização do efluente tratado proveniente dos reatores anaeróbios (Tabela 5).

Observou-se aumento na concentração de N-am do afluente para os efluentes dos reatores R1 e R2 na partida e no ensaio 1. Isso indica que houve amonificação, ou seja, o nitrogênio orgânico foi degradado pelas bactérias fermentativas heterotróficas (hidrolíticas e/ou acidogênicas) para a forma solúvel amoniacal (Tabela 5).

As concentrações de sódio no afluente, no R1 e R2 variaram, respectivamente, de 63,6 a 240,0 mg L<sup>-1</sup>; de 112,2 a 203,2 mg L<sup>-1</sup> e de 99,9 a 294,8 mg L<sup>-1</sup> na partida e nos ensaios 1 e 2. Os valores elevados na concentração de sódio se deve ao fato do afluente ter sido neutralizado com hidróxido de sódio para a correção do pH na partida e no ensaio 1 (Tabela 6).

As concentrações de outros macro e micro nutrientes avaliados foram decorrentes da composição da vinhaça e do melaço e da diluição com água (Partida), efluente do R2 (Ensaio 1) e efluente de reatores anaeróbios tratando águas residuárias de suinocultura (Ensaio 2).

As eficiências médias de remoção de Mg, Ca, Na e K no sistema de reatores UASB (R1+R2) ficaram abaixo de 31% e não diferiram significativamente entre a partida e os ensaios 1 e 2 ( $p > 0,05$ ) (Tabela 7).

As maiores eficiências médias de remoção no conjunto de reatores UASB (R1+R2) foram de Zn e Cu, no ensaio 2 ( $p < 0,01$ ) de 71 e 89%, respectivamente. Para o Fe, foi de 71% na partida ( $p < 0,01$ ) e para o Mn, de 50%, no ensaio 2 ( $p < 0,05$ ) (Tabela 7). Esses metais podem ter precipitados e/ou terem sido bioacumulados (absorvidos e adsorvidos) no lodo (HAWARI; MULLIGAN, 2007).

**TABELA 6.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das concentrações (em mg L<sup>-1</sup>) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros | Amostras | Ensaio   |         |         | C.V. (%) | Teste F |
|------------|----------|----------|---------|---------|----------|---------|
|            |          | Partida  | 1       | 2       |          |         |
| Mg         | Afluente | 2,5 b    | 14,3 a  | 3,6 b   | 100      | 13,2**  |
|            | R1       | 2,4 b    | 10,8 a  | 3,2 b   | 84       | 13,4**  |
|            | R2       | 1,8 b    | 11,9 a  | 2,4 b   | 83       | 22,4**  |
| Ca         | Afluente | 2,4 b    | 8,7 a   | 5,5 ab  | 61       | 14,3**  |
|            | R1       | 2,3 b    | 6,9 a   | 3,9 b   | 55       | 14,2**  |
|            | R2       | 2,1 c    | 5,9 a   | 3,8 b   | 38       | 26,2**  |
| Na         | Afluente | 155,1 ab | 240,0 a | 63,6 b  | 62       | 7,9**   |
|            | R1       | 121,5    | 203,2   | 112,2   | 68       | 3,0 ns  |
|            | R2       | 99,9 b   | 294,8 a | 282,0 a | 82       | 6,2**   |
| K          | Afluente | 8,2 b    | 44,3 a  | 11,2 b  | 104      | 11,7**  |
|            | R1       | 7,8 b    | 41,0 a  | 13,3 b  | 98       | 11,0**  |
|            | R2       | 7,2 b    | 40,7 a  | 12,7 b  | 96       | 12,9**  |
| Zn         | Afluente | 45,8 a   | 10,0 b  | 17,2 ab | 126      | 4,1*    |
|            | R1       | 25,5 a   | 7,6 b   | 8,4 ab  | 116      | 4,2*    |
|            | R2       | 23,5 a   | 5,6 b   | 4,8 b   | 132      | 4,8*    |
| Cu         | Afluente | 1,4      | 0,4     | 1,7     | 125      | 2,3 ns  |
|            | R1       | 0,9 a    | 0,2 a   | 0,3 a   | 144      | 3,4*    |
|            | R2       | 0,8 a    | 0,1 b   | 0,1 ab  | 167      | 3,9*    |
| Fe         | Afluente | 6,9 b    | 10,3 b  | 23,1 a  | 93       | 6,6**   |
|            | R1       | 2,9      | 11,0    | 9,8     | 158      | 2,1 ns  |
|            | R2       | 2,6 b    | 4,5 ab  | 11,0 a  | 119      | 5,5**   |
| Mn         | Afluente | 2,1 b    | 6,6 a   | 5,8 a   | 51       | 16,9**  |
|            | R1       | 1,2 b    | 3,3 a   | 3,0 a   | 45       | 15,6**  |
|            | R2       | 1,3 b    | 3,0 a   | 3,2 a   | 46       | 13,9**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

**TABELA 7.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das eficiências de remoção (em %) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn no R1, R2 e no conjunto (R1+R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros | Amostras | Ensaio  |       |       | C.V. (%) | Teste F |
|------------|----------|---------|-------|-------|----------|---------|
|            |          | Partida | 1     | 2     |          |         |
| Mg         | R1       | 11      | 26    | 11    | 123      | 2,3 ns  |
|            | R2       | 16      | -     | 28    | 105      | 1,7 ns  |
|            | R1+R2    | 26      | 18    | 30    | 91       | 0,9 ns  |
| Ca         | R1       | 20      | 24    | 25    | 98       | 0,2 ns  |
|            | R2       | 7       | 13    | 17    | 124      | 1,5 ns  |
|            | R1+R2    | 20      | 28    | 31    | 81       | 0,9 ns  |
| Na         | R1       | 20      | 24    | -     | 90       | 0,3 ns  |
|            | R2       | 12      | -     | -     | -        | -       |
|            | R1+R2    | 29      | -     | -     | -        | -       |
| K          | R1       | 20      | 24    | -     | 86       | 0,4 ns  |
|            | R2       | 7       | 8     | 22    | 147      | 2,6 ns  |
|            | R1+R2    | 22      | 22    | -     | 93       | 0,1 ns  |
| Zn         | R1       | 32      | 31    | 49    | 58       | 2,3 ns  |
|            | R2       | 23      | 28    | 39    | 94       | 1,0 ns  |
|            | R1+R2    | 43 b    | 47 b  | 71 a  | 28       | 11,2**  |
| Cu         | R1       | 9 c     | 41 b  | 79 a  | 60       | 31,4**  |
|            | R2       | 47      | 36    | 42    | 74       | 0,4 ns  |
|            | R1+R2    | 26 c    | 55 b  | 89 a  | 46       | 23,2**  |
| Fe         | R1       | 54      | -     | 79    | 60       | 0,1 ns  |
|            | R2       | 42      | 28    | -     | 74       | 1,7 ns  |
|            | R1+R2    | 71 a    | 56 ab | 48 b  | 32       | 4,8**   |
| Mn         | R1       | 21 b    | 44 a  | 42 a  | 64       | 5,2*    |
|            | R2       | -       | 11    | -     | -        | -       |
|            | R1+R2    | 30 b    | 50 a  | 41 ab | 46       | 4,6*    |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Como as eficiências médias de remoção dos macro nutrientes foram baixas, o efluente tratado dos reatores UASB possuem características fertilizantes similares às da vinhaça não digerida anaerobicamente e podem manter o aproveitamento na fertirrigação das lavouras de cana-de-açúcar. Os micro e macro nutrientes removidos poderão ser reaproveitados com a adubação orgânica utilizando o lodo anaeróbio excedente quando for descartado dos reatores anaeróbios.

## CONCLUSÕES

No sistema de tratamento com os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em série, a vinhaça e o melaço foram convertidos à

metano e lodo orgânico, com eficiências de remoção de DQO e SST acima de 75%, produção e rendimento máximo de metano de  $0,19 \text{ L (L reator d)}^{-1}$  e  $0,27 \text{ L CH}_4 \text{ (g DQOremovida)}^{-1}$ , respectivamente, com COV variando 0,5 a 5,6 g DQO (L d) $^{-1}$  e TDH de 223 h.

A manutenção da COV em valores  $5,6 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$  provocou deslocamento das maiores produções de metano do primeiro para o segundo reator UASB, com rendimento ainda alto, de  $0,2 \text{ L CH}_4 \text{ (g DQOremovida)}^{-1}$ , evidenciando a importância do uso de reatores anaeróbios em série para manter a estabilidade do sistema de tratamento.

A utilização do efluente anaeróbio de reatores tratando águas residuárias de suinocultura para a diluição da vinhaça e do melaço permitiu corrigir o pH do afluente sem a necessidade de adicionar NaOH e também foi importante para a recuperação do sistema de tratamento do choque de carga orgânica.

Os nutrientes remanescentes do efluente e lodo estabilizados do sistema anaeróbio podem ser utilizados na fertirrigação e adubação de lavouras.

## REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BLONSKAJAA, V.; MENERTB, A.; VILUB, R. Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste. **Advances in Environmental Research**, v.7, p.671–678, 2003.

BOUALLAGUI, H.; TORRIJOS, M.; GODON, J. J.; MOLETTA, R. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetables wastes: bioreactors performance. **Biochemichal Engineering Journal**, v.39, n.21, p.193-7, 2004.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. A. de. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**, v.28, n.2, p.364-377, 2008.

CHAMY, R.; PIZARRO, C.; VIVANCO, E.; SCHIAPPACASSE, M. C.; JEISON, D.; POIRRIER, P.; RUIZ-FILIPPI, G. Selected experiences in Chile for the application of UASB technology for vinasse treatment. **Water Science & Technology**, v.56, n.2, p.39-48, 2007.

CORTEZ, L.; FREIRE, W. J.; ROSILLO-CALLE, F. Biodigestion of vinasse in Brazil. **International Sugar Journal**, v. 100, n. 1196, p. 403-413, 1998.

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

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**, v.5, n.1, p.82, 2012.

GERARDI, M. H. **The microbiology of anaerobic digesters**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

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

HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. **Process Biochemistry**, v.41, p.187-198, 2007.

IBGE. Fundação instituto brasileiro de geografia e estatística. Disponível em: <http://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 04 nov 2013.

INCE, O.; KOLUKIRIK, M.; OZ, N. A.; INCE, B. K. Comparative evaluation of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters in terms of performance and methanogenic activity. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, n.2 , p.138-144, 2005.

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**, Alexandria, v. 55, n. 5, p. 448-453, 1983.

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.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering**: treatment, disposal and reuse. New York: McGraw-Hill, 2003. 1334 p.

RIAÑO, B.; MOLINUEVO, B.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. **Bioresource Technology**, v.102, p.4131–4136, 2011.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons. **Bioresource Technology**, v.98, n.14, p.2629-2635, 2007.

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M.; NANDAKUMAR, N. B. Comparative study on startup performance of UAHR and UASB reactors in anaerobic treatment of distillery spentwash. **International Journal of Environmental Research**, v. 6, n. 1, p.235-244, 2012.

SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. **Water Science and Technology**, v.25, n.7, p.213–222, 1992.

## **APÊNDICES**

**APÊNDICE 1A.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) do pH, dos ácidos voláteis totais (AVT), da alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI) no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros                                        | Amostras | Ensaio  |        |         | C.V. (%) | Teste F |
|---------------------------------------------------|----------|---------|--------|---------|----------|---------|
|                                                   |          | Partida | 1      | 2       |          |         |
| pH                                                | Afluente | 6,89 b  | 7,17 a | 6,93 ab | 5        | 3,1*    |
|                                                   | R1       | 7,17 a  | 6,16 b | 5,28 c  | 12       | 34,4**  |
|                                                   | R2       | 7,42 a  | 7,35 a | 5,37 b  | 10       | 48,0**  |
| AVT<br>(mg CH <sub>3</sub> COOH L <sup>-1</sup> ) | Afluente | 505 b   | 2202 a | 902 b   | 69       | 34,2**  |
|                                                   | R1       | 362 c   | 3878 a | 2625 b  | 38       | 193,8** |
|                                                   | R2       | 166 c   | 2256 b | 3174 a  | 38       | 236,6** |
| AT<br>(mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )     | Afluente | 397 c   | 2830 a | 1494 b  | 43       | 133,6** |
|                                                   | R1       | 1051 b  | 2708 a | 1579 b  | 76       | 10,6**  |
|                                                   | R2       | 1032 c  | 3790 a | 1855 b  | 63       | 31,3**  |
| AP<br>(mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )     | Afluente | 138 c   | 1224 a | 910 b   | 59       | 76,4**  |
|                                                   | R1       | 671 a   | 882 a  | 31 b    | 101      | 9,7**   |
|                                                   | R2       | 751 b   | 2364 a | 41 c    | 78       | 41,3**  |
| AI<br>(mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )     | Afluente | 258 c   | 1606 a | 584 b   | 61       | 68,1**  |
|                                                   | R1       | 380 b   | 1825 a | 1548 a  | 78       | 27,6**  |
|                                                   | R2       | 280 b   | 1426 a | 1814 a  | 58       | 63,7**  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

**APÊNDICE 2A.** Valores médios e respectivos coeficientes de variação (C.V.) da concentração de sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), em g L<sup>-1</sup>, do lodo da manta do reator UASB (R1) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, na partida e nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros |    | Ensaio  |       |       | C.V. (%) | Teste F |
|------------|----|---------|-------|-------|----------|---------|
|            |    | Partida | 1     | 2     |          |         |
| P1         | ST | 38      | 45    | 42    | 13       | 2,5 ns  |
|            | SV | 29 b    | 35 ab | 36 a  | 14       | 9,1**   |
|            | SF | 9       | 10    | 6     | 25       | 3,5 ns  |
| P2         | ST | 36      | 41    | 36    | 19       | 0,9 ns  |
|            | SV | 26      | 32    | 30    | 23       | 1,3 ns  |
|            | SF | 10 a    | 9 ab  | 6 b   | 24       | 5,3*    |
| P3         | ST | 27      | 38    | 30    | 23       | 3,5 ns  |
|            | SV | 19 b    | 29 a  | 25 ab | 25       | 3,8*    |
|            | SF | 7,7 ab  | 9 a   | 5 b   | 26       | 4,1*    |
| P4         | ST | 16      | 26    | 19    | 33       | 3,5 ns  |
|            | SV | 10      | 19    | 15    | 40       | 2,8 ns  |
|            | SF | 5 ab    | 7 a   | 4 b   | 35       | 3,8**   |

P1 – ponto 1 (base) ; P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – Ponto 4 (superior).

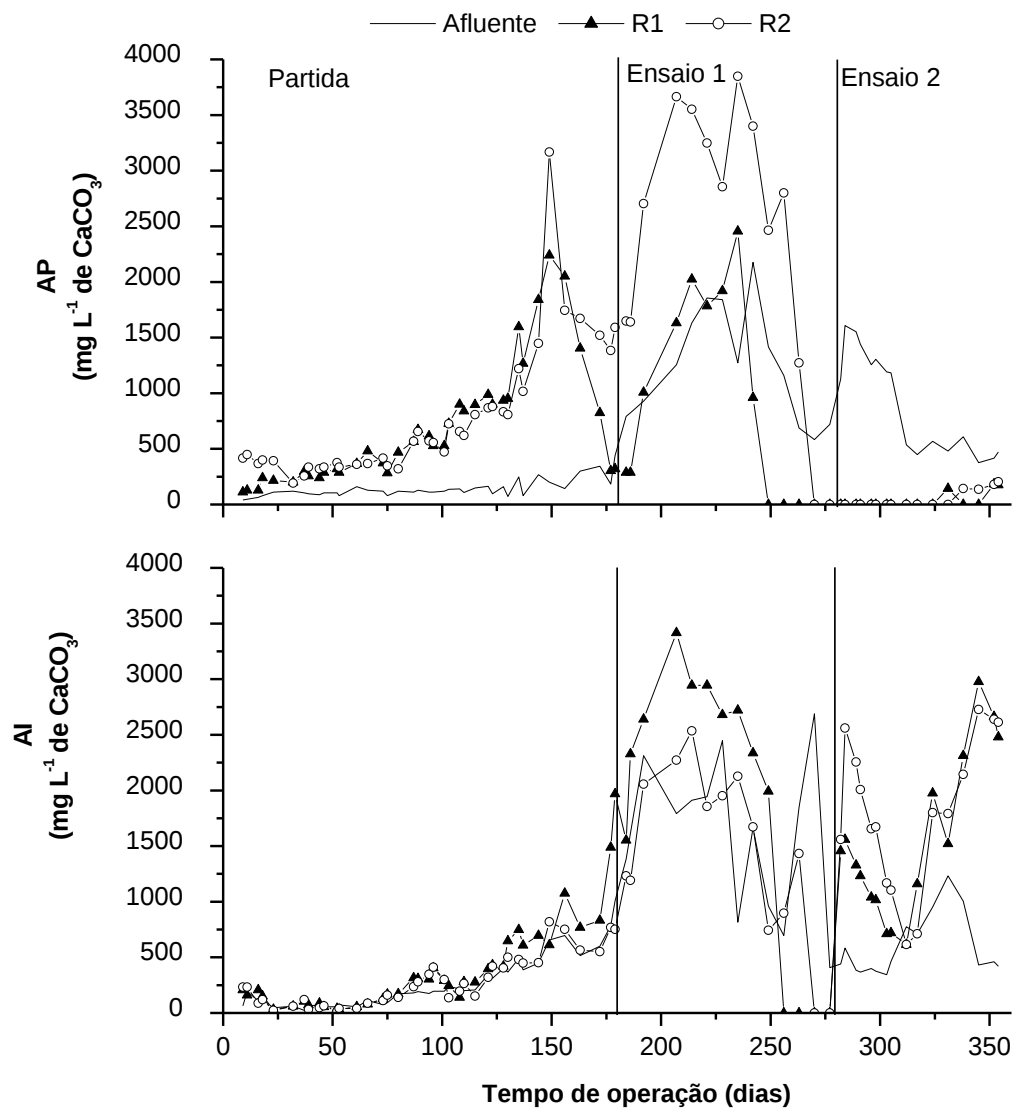
Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\* Significativo a 1% de probabilidade; \* Significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

**APÊNDICE 3A.** Valores médios e respectivos coeficientes de variação (C.V.) da concentração de sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), em g L<sup>-1</sup>, do lodo da manta do reator UASB (R2) durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em série, na partida e nos ensaios 1 e 2.

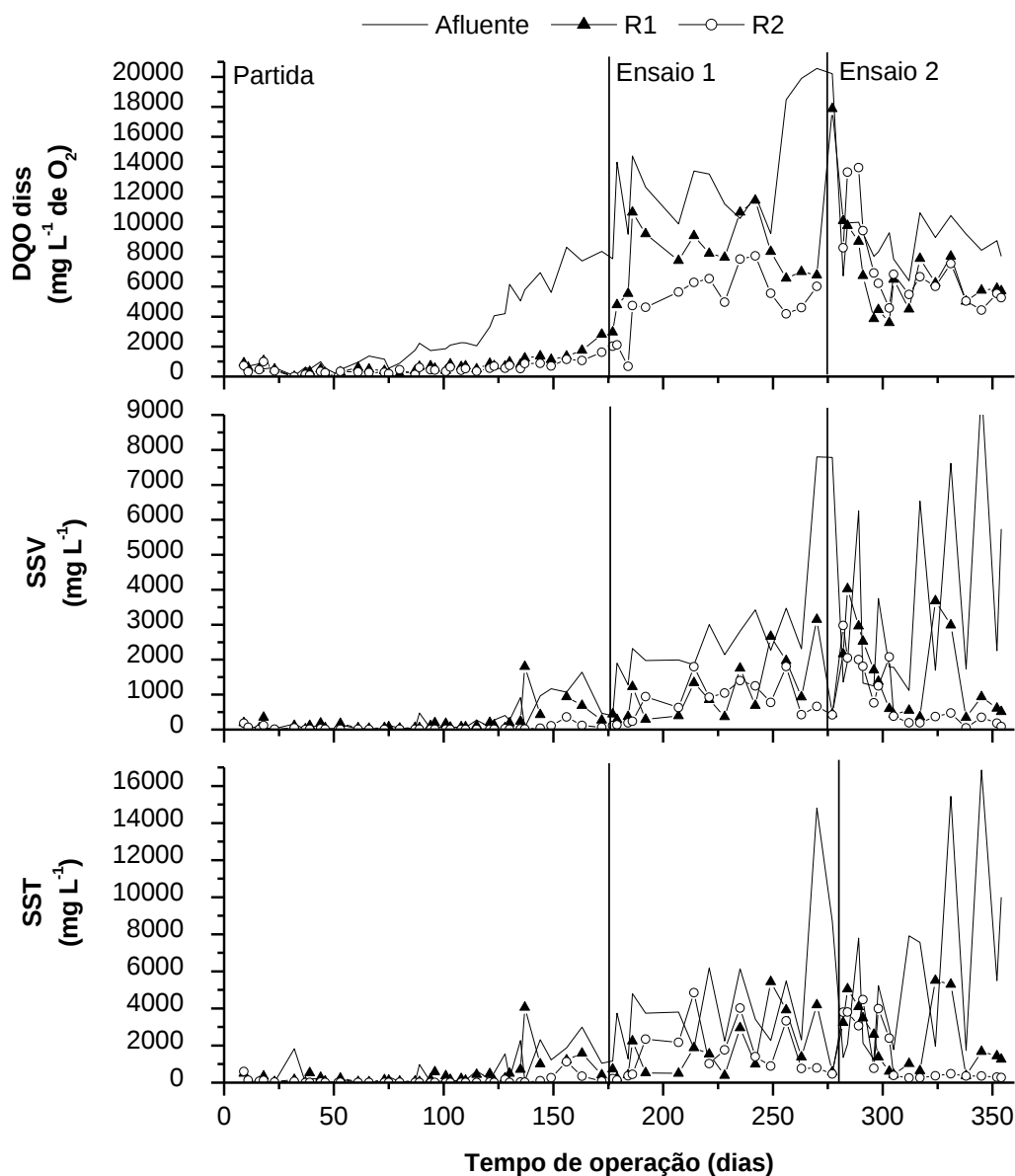
| Parâmetros |    | Ensaio  |       |      | C.V. (%) | Teste F |
|------------|----|---------|-------|------|----------|---------|
|            |    | Partida | 1     | 2    |          |         |
| P1         | ST | 34 b    | 48 ab | 52 a | 21       | 5,3*    |
|            | SV | 23 b    | 34 ab | 42 a | 25       | 6,8**   |
|            | SF | 11      | 14    | 10   | 31       | 1,4 ns  |
| P2         | ST | 43 a    | 46 a  | 15 b | 11       | 75,8**  |
|            | SV | 27 a    | 32 a  | 10 b | 17       | 32,5**  |
|            | SF | 15 a    | 13 a  | 4 b  | 21       | 24,5**  |
| P3         | ST | 13      | 25    | 8    | 75       | 2,6 ns  |
|            | SV | 7       | 13    | 5    | 78       | 1,8 ns  |
|            | SF | 5       | 12    | 3    | 97       | 2,0 ns  |
| P4         | ST | 6 a     | 15 b  | 8 a  | 27       | 18,3**  |
|            | SV | 3 b     | 8 a   | 5 b  | 34       | 12,2**  |
|            | SF | 3 b     | 7 a   | 7 ab | 48       | 6,0**   |

P1 – ponto 1 (base) ; P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – Ponto 4 (superior).

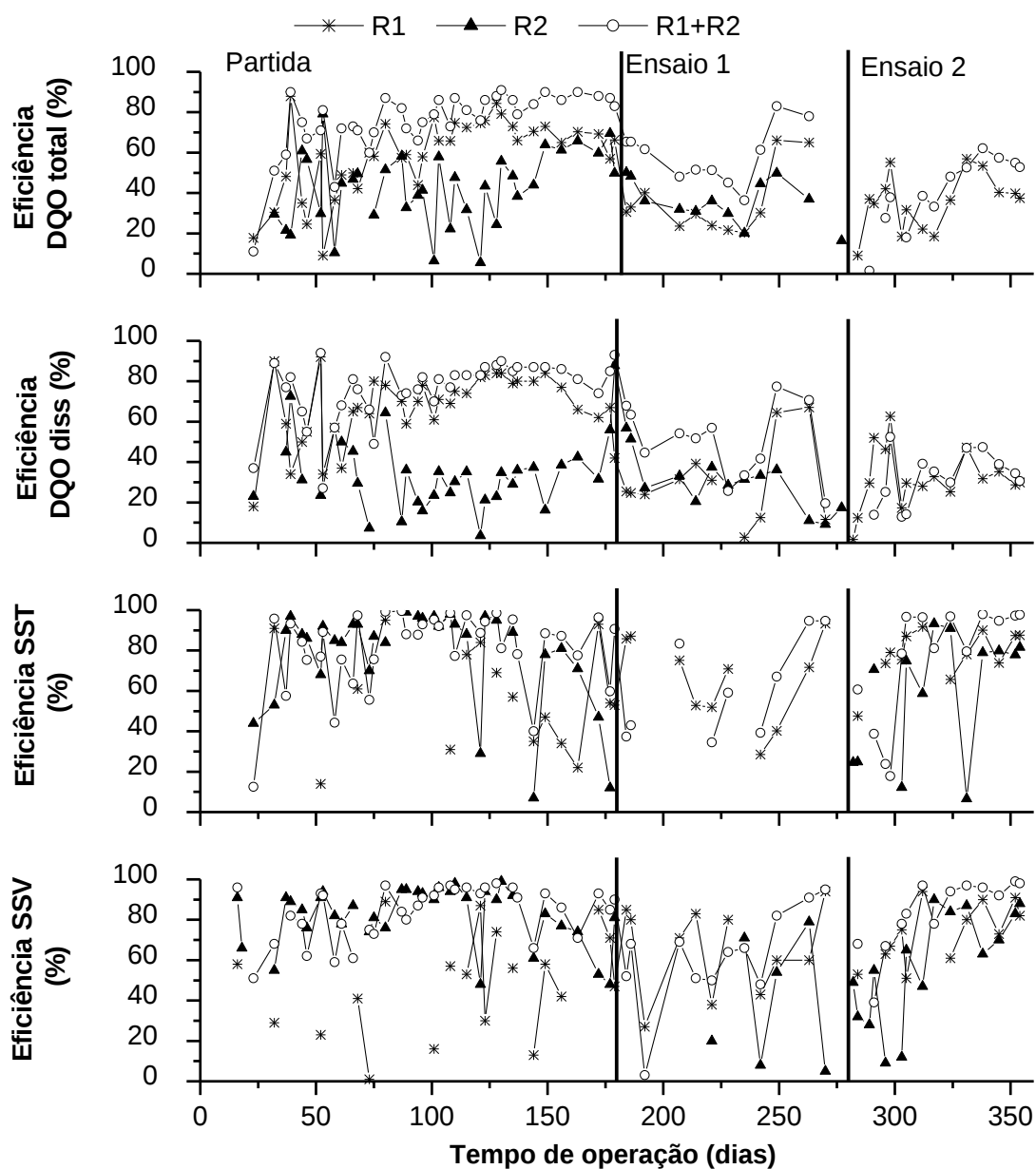
Letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\* Significativo a 1% de probabilidade; \* Significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.



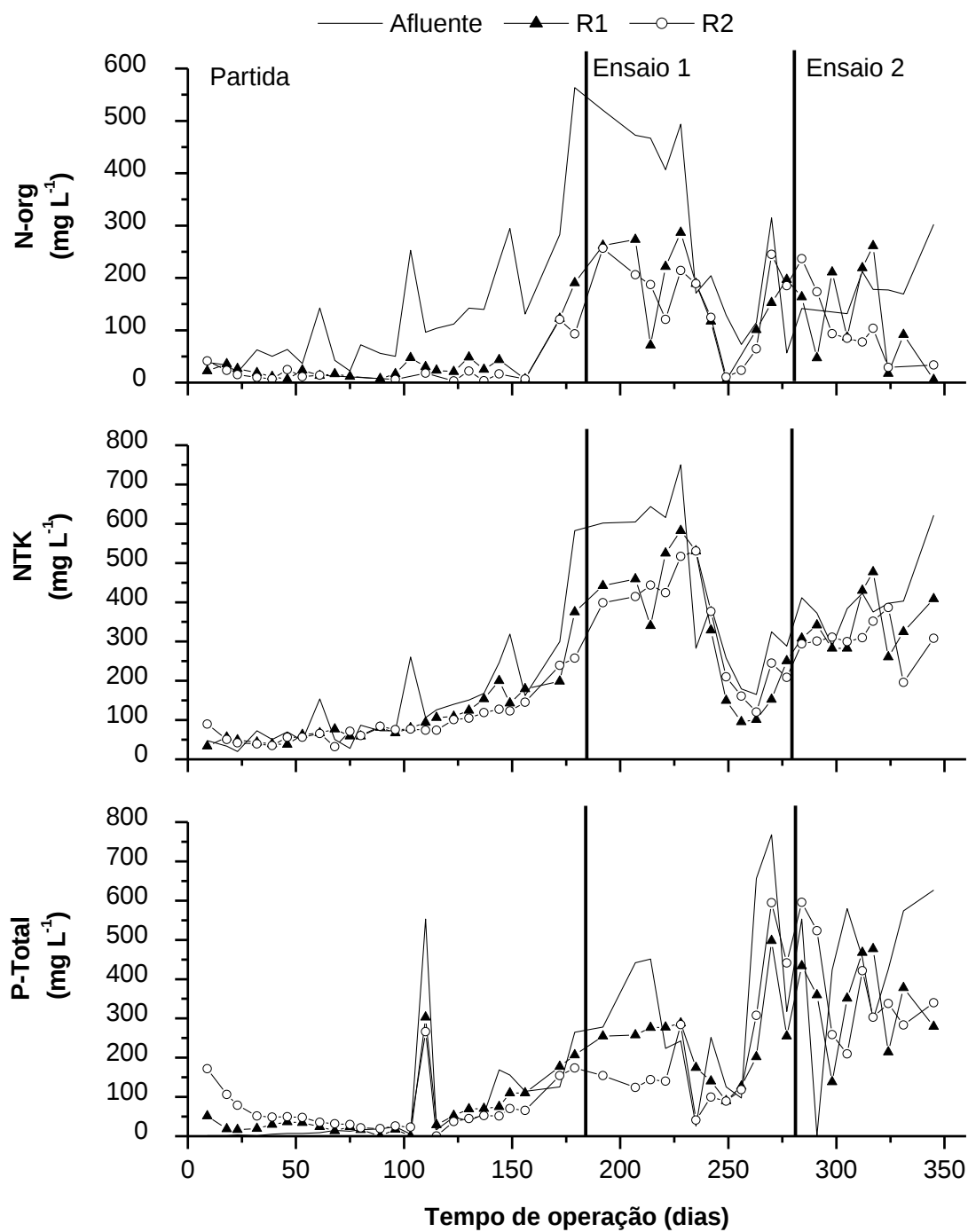
**APÊNDICE 1B.** Valores de alcalinidade parcial (AP) e intermediária (AI) no afluyente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.



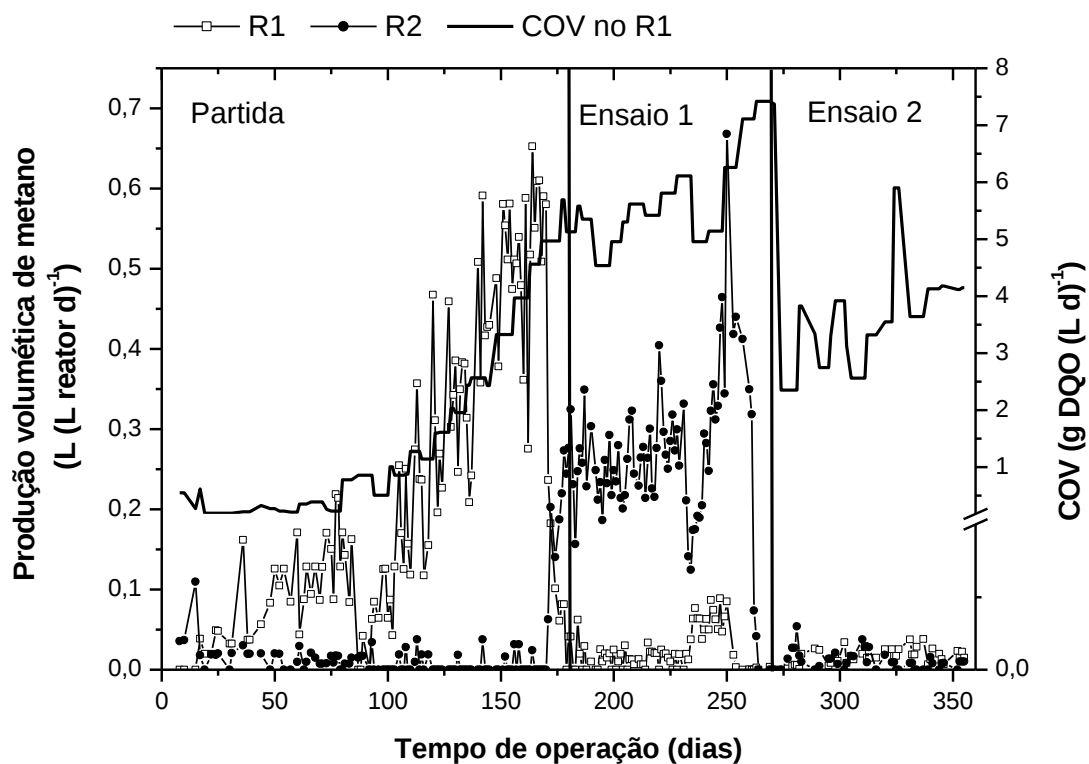
**APÊNDICE 2B.** Valores de demanda química de oxigênio dissolvida (DQO diss), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.



**APÊNDICE 3B.** Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO<sub>total</sub>) e dissolvida (DQO<sub>diss</sub>), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) nos reatores UASB R1 e R2 e no conjunto R1+R2 na partida e nos ensaios 1 e 2.



**APÊNDICE 4B.** Valores de nitrogênio orgânico (N-org) e total Kjeldahl (NTK) e fósforo total (P-total) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2), na partida e nos ensaios 1 e 2.



**APÊNDICE 5B.** Produção volumétrica de metano nos reatores UASB R1 e R2 e da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1, na partida e nos ensaios 1 e 2.

## **CAPÍTULO 6 – PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO E METANO EM REATORES UASB EM SÉRIE UTILIZANDO VINHAÇA**

**RESUMO** – No presente trabalho verificou-se a viabilidade da integração do processo acidogênico para a produção de hidrogênio com o processo metanogênico para produção de metano utilizando vinhaça em dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em série, em escala de bancada, a temperatura ambiente. Os tempos de detenção hidráulica (TDH) estudados foram de 19,2 e 24,0 h e as cargas orgânicas volumétricas (COV) de 24,2 e 18,5 g DQO total (L d)<sup>-1</sup>, no R1 (acidogênico), e TDH de 38,4 e 48,0 h e COV de 25,6 e 14,9 g DQO total (L d)<sup>-1</sup>, no R2 (metanogênico). A produção máxima de hidrogênio no R1 foi de 675 mL d<sup>-1</sup>, com teor de 9%, com TDH de 19,2 h. No R2, a produção máxima de metano foi 2068 mL d<sup>-1</sup>, com teor de 68% e TDH 48 h. Apesar de não ter ocorrido produção simultânea de hidrogênio e metano no sistema, observa-se a viabilidade da produção de hidrogênio a partir da vinhaça, em condições de temperatura ambiente.

**Palavras-chave:** acidogênico, carga orgânica volumétrica, metanogênico, temperatura ambiente

## BIOLOGICAL PRODUCTION OF HYDROGEN AND METHANE IN UASB REACTORS IN SERIES USING VINASSE

**ABSTRACT** – The aim of this study was verify the feasibility of integrating acidogenic process for hydrogen production with the methanogenic process for methane production using vinasse in two up-flow anaerobic sludge blanket reactors (UASB), in series, in bench scale, at ambient temperature. The hydraulic retention time (HRT) studied were 19.2 and 24.0 h and organic loading rate (OLR) of 24.2 and 18.5 g COD (L d)<sup>-1</sup> in R1 (acidogenic) and HTR of 38.4 and 48.0 h and COV of 25.6 and 14.9 g COD (L d)<sup>-1</sup> in R2 (methanogenic). The maximum hydrogen production in the R1 was 675 mL d<sup>-1</sup>, with a content of 9% with HRT of 19.2 h. In R2 the maximum methane production was 2068 mL d<sup>-1</sup>, with a content of 68% and HRT of 48 h. Despite not having occurred simultaneous hydrogen and methane production in the system, the feasibility of producing hydrogen from vinasse in ambient temperature conditions was observed.

**Keywords:** acidogenic, organic load rate, methanogenic, ambient temperature

## INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado um dos combustíveis do futuro, pois gera somente água na sua combustão. Dentre as formas de produção, o processo biológico fermentativo torna-se interessante por possibilitar a produção de hidrogênio a partir de águas residuárias de atividades agropecuárias.

Porém, a eficiência de remoção de DQO na produção biológica de hidrogênio é baixo, menor que 20%, devido a baixa eficiência na conversão do substrato em hidrogênio e a degradação incompleta da matéria orgânica. A digestão anaeróbia em duas fases, na qual produzem ácidos orgânicos, hidrogênio e gás carbônico na primeira fase, e metano e gás carbônico na segunda fase, tem sido estudado como melhor método para resolver estas questões (WANG et al., 2009).

Atualmente, há uma preocupação crescente no desenvolvimento de um processo prático e eficiente para geração de hidrogênio. Para aumentar a produção de hidrogênio existem algumas técnicas que podem ser aplicadas no inóculo visando inativar os micro-organismos metanogênicos; dentre as técnicas têm-se: o tratamento térmico, tratamento ácido, tratamento alcalino e tratamento com ultrassom, entre outros (MOHAN; BABU; SARMA, 2008). Dentre elas, o térmico é o mais utilizado, pois a temperatura alta inativa as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas e seleciona as bactérias produtoras de hidrogênio (KIM et al., 2006).

Além disso, a produção de hidrogênio é influenciada pelos parâmetros operacionais como o pH, tempo de detenção hidráulica (TDH), concentração de substrato e temperatura (MU; YU, 2006).

A crescente demanda pelo etanol automotivo faz com que as atenções se voltem para o aumento da produção de resíduos, principalmente a vinhaça, esta que é o principal subproduto da agroindústria canavieira.

A vinhaça apresenta alta demanda química de oxigênio (de 15 a 65 g O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), rica em nitrogênio e potássio, tem pH baixo e materiais recalcitrantes, as quais que podem inibir o tratamento biológico da vinhaça, quando presentes em concentrações elevadas (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

No entanto, é possível o tratamento anaeróbio da vinhaça para produção biológica de hidrogênio e metano, conforme foi observado por Espinoza-Escalante et

al. (2009) e Buitrón e Carvajal (2010). Porém, são poucas as informações com relação ao desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em série, na produção de metano e hidrogênio e operados na temperatura ambiente.

Portanto, no presente estudo avaliou-se a viabilidade da integração do processo acidogênico para produção de hidrogênio com o processo metanogênico para produção de metano utilizando vinhaça em reatores UASB, em série, mantidos em temperatura ambiente.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado nas instalações experimentais e no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

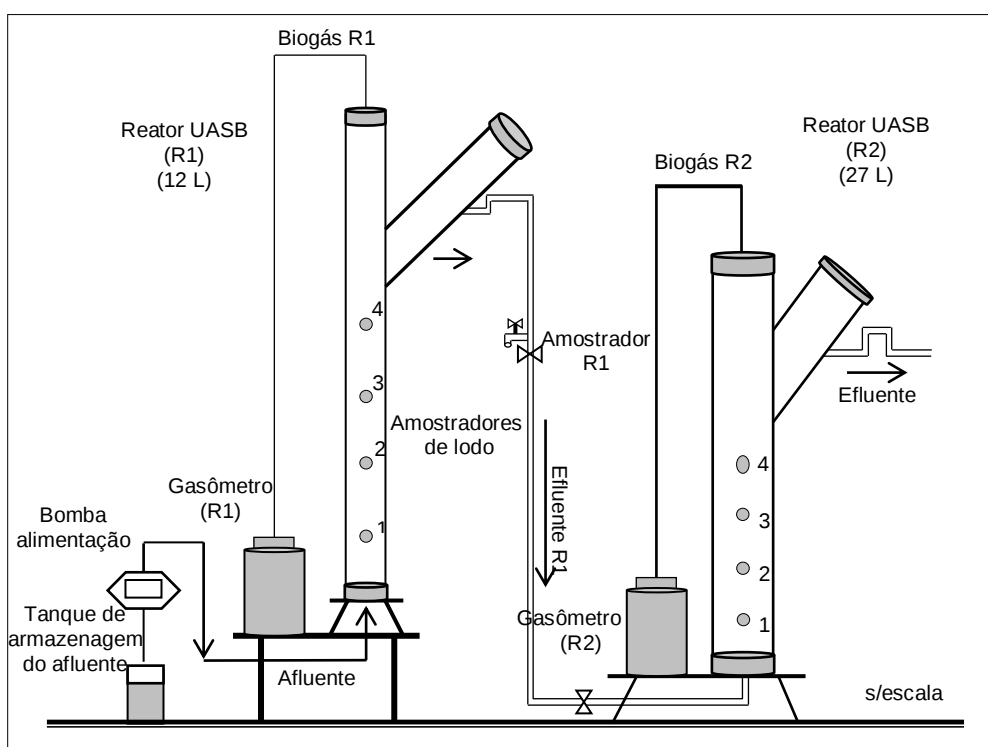
Foi construído um sistema de tratamento composto por dois reatores UASB, em escala de bancada, instalados em série. Os reatores foram construídos com tubos de PVC e separador de fases não convencional, com ramificação na lateral em forma de “Y”, com ângulo de 45° em relação à vertical (Figura 1), conforme descrito por Haandel et al. (1999). Os volumes foram de 12 L para o primeiro reator (R1), com 100 mm de diâmetro e 1470 mm de altura, e de 27 L para o segundo reator (R2), com 150 mm de diâmetro e 1500 mm de altura. Para o monitoramento da produção de biogás, foram instalados gasômetros de fibra de vidro com volume de 35 L em cada reator.

Foi utilizado, como inóculo, lodo com concentrações de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) de 48,5 g L<sup>-1</sup> e 30,1 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, proveniente de um reator UASB em escala-piloto tratando águas residuárias de suinocultura.

Para o reator acidogênico (R1), o inóculo foi submetido ao pré-tratamento térmico a 80°C por 15 minutos para inativar as arqueias metanogênicas e selecionar os micro-organismo formadores de esporos, como as acidogênicas (KIM et al., 2006).

Foram examinadas amostras do lodo pré-tratado quanto à presença de esporos de *Clostridium* sp. Para a diluição, foi retirada 1 mL da amostra e transferido

para tubo contendo 9 mL de solução salina estéril a 0,85% fazendo-se diluições seriadas até  $10^{-9}$ . De cada diluição foram retirados 0,1 mL e semeados em duas placas de Petri estéreis, utilizando-se o método “pour plate”, sendo que o meio de cultura utilizado o Agar Reinforced Clostridial (RCA). As placas foram incubadas a 37°C, em jarras anaeróbicas com sistema Gas-Pak por um período de 48h (SEGNER; SCHIMIDT; BOLTZ, 1971). Após este período, foi realizado o teste de catalase (catalase negativo) nas colônias com características típicas (como centro ressaltado e cor levemente amarelada, opaca, com margens irregulares em forma rizoide). Após a confirmação foi realizada a contagem que foi de  $1,2 \times 10^5$  UFC mL<sup>-1</sup>.



**FIGURA 1.** Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB instalados em série, construídos com PVC em escala de bancada.

O volume de lodo colocado em cada reator UASB foi suficiente para preencher em torno de 30% do volume total.

O experimento teve início dia 20/05/2011 e término no dia 03/11/2011, com total de 168 dias de operação. As condições operacionais dos ensaios 1 e 2 do experimento com os reatores UASB em série, estão resumidas na Tabela 1.

**TABELA 1.** Condições operacionais e características do afluente durante a partida dos reatores UASB (R1 e R2), instalados em série, alimentados com vinhaça.

| Ensaio | Duração (dias) | Reator UASB |      | Afluente                     |                                            | COV<br>(g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) |
|--------|----------------|-------------|------|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|        |                | TDH (horas) |      | SST<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | DQO<br>(mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) |                                                      |
|        |                | R1          | R2   | R1                           | R1                                         |                                                      |
| 1      | 88             | 19,2        | 38,4 | 2186                         | 19366                                      | 24,2                                                 |
| 2      | 80             | 24          | 58   | 3459                         | 18464                                      | 18,5                                                 |

TDH - tempo de detenção hidráulica; SST - sólidos suspensos totais; DQO - demanda química de oxigênio; COV - carga orgânica volumétrica.

A vinhaça foi obtida semanalmente numa destilaria de etanol na região de Ribeirão Preto-SP e armazenado sob refrigeração a 3°C antes de sua utilização. O volume de vinhaça para uso diário era mantido na temperatura ambiente e colocado *in natura* como afluente do R1.

Na Tabela 2 estão apresentados os exames físicos e as determinações dos constituintes orgânicos e inorgânicos efetuados nas amostras coletadas, frequência de realização das análises e as fontes das metodologias utilizadas.

O volume de hidrogênio e metano foi corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 0°C e 1 atm).

As médias das temperaturas climatológicas do ar referentes aos períodos dos ensaios do experimento foram obtidas na Estação Agroclimatológica do Departamento de Ciências Exatas da FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

Foram coletadas no final do experimento amostras de lodo dos dois reatores UASB que foram diluídas em solução salina estéril (0,85%), para 10<sup>-1</sup> até 10<sup>-4</sup>. Alíquotas de 0,5 mL foram transferidas para placas contendo meio de cultura específico para levedura, o Wallerstein Laboratories Nutrient (WLN). Foram feitas duplicatas de cada diluição. As placas foram incubadas a 32°C por 48 h.

**TABELA 2.** Exames e determinações, frequências e fontes das metodologias.

| <b>Exames e determinações<br/>Afluente e efluentes</b>                                                                 | <b>Frequência</b>        | <b>Referência Bibliográfica</b>                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|
| pH                                                                                                                     | 2 vezes por semana       | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI)                                                             | 2 vezes por semana       | APHA, AWWA, WEF (2005), Jenkins; Morgan e Sawyer (1983) |
| Ácidos voláteis totais (AVT)                                                                                           | 2 vezes por semana       | Dilallo e Albertson (1961)                              |
| Sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV)                                                           | 2 vezes por semana       | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| Demanda química de oxigênio (DQO total); DQO da fração dissolvida (DQO diss) e da fração de sólidos suspensos (DQO SS) | 2 vezes por semana       | APHA, AWWA, WEF (2005) e Oliveira (1997)                |
| Nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal (N-am), nitrogênio orgânico (N-org.)                                      | 1 vez por semana         | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| Fósforo total (P-total)                                                                                                | 1 vez por semana         | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| K, Na, Mg, Ca, Cu, Mn, Fe, Zn                                                                                          | 1 vez por semana         | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |
| <b>Biogás</b>                                                                                                          |                          |                                                         |
| Produção                                                                                                               | Diária                   | Oliveira (1997) (gasômetros)                            |
| Composição                                                                                                             | CH <sub>4</sub> Semanal  | APHA, AWWA, WEF (2005) utilizando cromatografia gasosa  |
|                                                                                                                        | H <sub>2</sub> Quinzenal | Stenerson (2004) utilizando cromatografia gasosa        |
| <b>Lodo</b>                                                                                                            |                          |                                                         |
| Sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV)                                                                        | 1 vez por ensaio         | APHA, AWWA, WEF (2005)                                  |

Foi realizada análise de variância dos valores obtidos por meio do teste F e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5%, considerando-se o delineamento inteiramente casualizado, com dois tratamentos (TDH de 19,2 e 24 h) e diferentes números de repetições para cada atributo avaliado, de acordo com a frequência de amostragem e período de operação dos reatores UASB nos ensaios 1 e 2. Para o cálculo das eficiências de remoção dos atributos analisados, foram considerados apenas os valores positivos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As COV aplicadas no R1 não diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ) entre os dois ensaios, porém a COV no R2 foi maior no ensaio 1 ( $p < 0,01$ ). Os valores médios

da DQO<sub>total</sub>, DQO<sub>diss</sub>, DQO<sub>ss</sub>, AT e AVT no afluente não diferiram significativamente entre os ensaios ( $p > 0,05$ ). A DQO<sub>total</sub> dos efluentes do R1 e R2 foram menores no ensaio 2 ( $p < 0,05$ ), coincidindo com o aumento da temperatura média do ar de 19,4 para 22,9°C e do TDH de 19,2 para 24 horas (Tabela 3).

**TABELA 3.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) da temperatura média do ar, da carga orgânica volumétrica (COV), da DQO total, DQO dissolvida (DQO diss), DQO dos sólidos suspensos (DQO ss), alcalinidade total (AT), dos ácidos voláteis totais (AVT) e de pH no afluente e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros                                           | Amostras | Ensaio  |         | C.V. (%) | Teste F |
|------------------------------------------------------|----------|---------|---------|----------|---------|
|                                                      |          | 1       | 2       |          |         |
| Temperatura (°C)                                     | -        | 19,4 b  | 22,9 a  | 13       | 68,7**  |
| COV<br>(g DQO <sub>total</sub> (L d) <sup>-1</sup> ) | R1       | 24,2    | 18,5    | 44       | 3,1 ns  |
|                                                      | R2       | 25,6 a  | 14,9 b  | 41       | 14,1**  |
| DQO total<br>(mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )    | Afluente | 19366   | 18464   | 46       | 0,1 ns  |
|                                                      | R1       | 20436 a | 14881 b | 41       | 4,9*    |
|                                                      | R2       | 21177 a | 14400 b | 40       | 7,7**   |
| DQO diss<br>(mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )     | Afluente | 16669   | 15976   | 37       | 0,1 ns  |
|                                                      | R1       | 19890   | 13716   | 60       | 2,7 ns  |
|                                                      | R2       | 19119   | 13469   | 46       | 3,9 ns  |
| DQO ss<br>(mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )       | Afluente | 2697    | 2488    | 34       | 0,2 ns  |
|                                                      | R1       | 540     | 1165    | 74       | 2,1 ns  |
|                                                      | R2       | 2058 a  | 931 b   | 107      | 5,8*    |
| AT<br>(mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )        | Afluente | 470     | 274     | 92       | 2,9 ns  |
|                                                      | R1       | 832     | 839     | 34       | 0,1 ns  |
|                                                      | R2       | 1234 a  | 905 b   | 38       | 5,7*    |
| AVT<br>(mg CH <sub>3</sub> COOH L <sup>-1</sup> )    | Afluente | 3613    | 3631    | 19       | 0,1 ns  |
|                                                      | R1       | 4024 b  | 4642 a  | 17       | 5,6*    |
|                                                      | R2       | 4487 b  | 5131 a  | 17       | 5,5*    |
| pH                                                   | Afluente | 4,50 a  | 4,38 b  | 3        | 6,1*    |
|                                                      | R1       | 4,63    | 4,64    | 2        | 0,1 ns  |
|                                                      | R2       | 4,77    | 4,65    | 4        | 3,0 ns  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

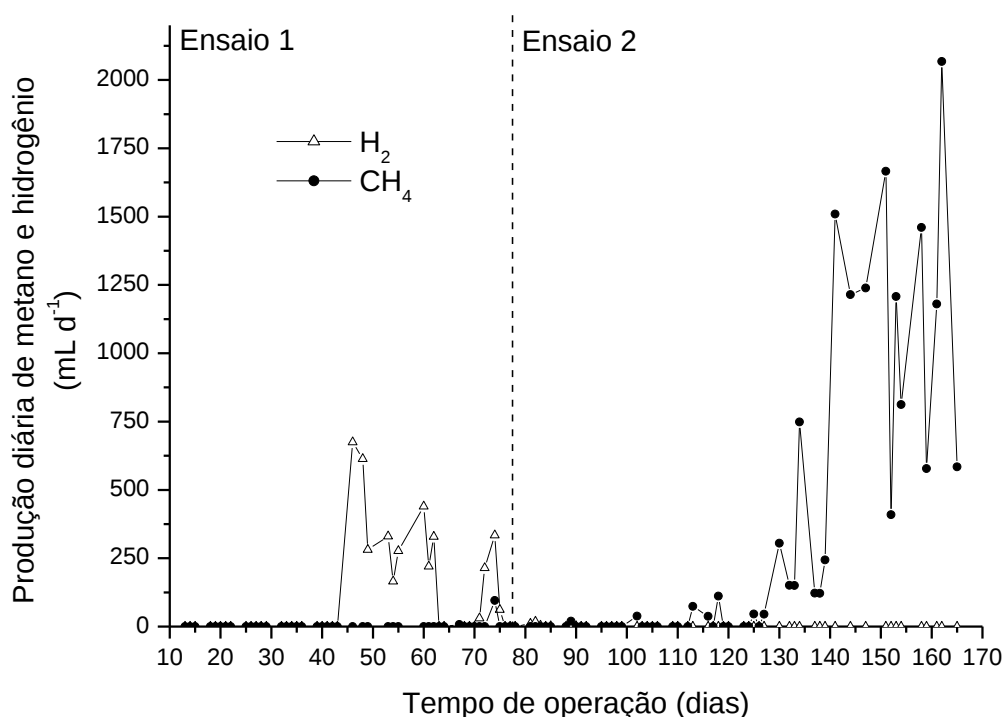
Não houve remoção de DQO total e dissolvida no conjunto de reatores UASB no ensaio 1. Os valores de AVT dos reatores 1 e 2 no ensaio 2 foram maiores que no ensaio 1 ( $p < 0,05$ ). Observou-se acréscimo nos valores médios de AT ao longo dos reatores UASB nos dois ensaios, porém esses acréscimos foram

proporcionados pela alcalinidade intermediária, ou seja, devido aos AVT (Tabela 3). Os efluentes dos reatores R1 e R2 não apresentaram alcalinidade parcial.

O pH do afluente no ensaio 1 foi maior que no ensaio 2 ( $p < 0,05$ ), para os efluentes dos reatores R1 e R2 não houve diferenças significativas entre os ensaios ( $p > 0,05$ ). O pH do afluente não foi ajustado antes da alimentação dos reatores o que ocasionou acidificação dos mesmos (Tabela 3).

Várias pesquisas mostraram que o pH favorável para a produção de  $H_2$  está na faixa de 5,0 a 6,5 (FANG; LIU, 2002; CHANG; LIN, 2004; MU; YU; WANG, 2007). De acordo com Li e Fang (2007) o pH ótimo para a produção de biohidrogênio está na faixa de 5,0 a 7,0; a qual provavelmente favorece a atividade da hidrogenase e também é adequado para o desenvolvimento microbiano.

Porém, no presente estudo, mesmo com pH abaixo de 5,0 no reator acidogênico (R1), foi observado produção de hidrogênio após 46 dias de operação, no entanto não foi estável e permaneceu por 44 dias (Figura 2).



**FIGURA 2.** Produção diária de hidrogênio no reator UASB acidogênico (R1) e de metano no reator UASB metanogênico (R2), instalados em série.

Mu e Yu (2006) ao estudarem um reator UASB (2L) com TDH de 13 h, alimentado com sacarose na concentração de 10 g DQO L<sup>-1</sup> e mantido na temperatura de 39,0°C sob diferentes faixas de pH, observaram maior produção de hidrogênio, de 145 mL H<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, quando o reator UASB foi operado com pH de 4,2. Portanto, é possível produzir hidrogênio com pH abaixo de 5,0.

As remoções de SST, SSF e SSV no conjunto de reatores UASB (R1+R2) de 60,7; 72,6 e 58,5%, respectivamente, foram maiores no ensaio 2 (p<0,01). Observaram-se maiores remoções de sólidos no R2, o que contribuiu para a elevação da eficiência do sistema de tratamento anaeróbio (R1+R2) (Tabela 4).

**TABELA 4.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) dos sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros |                    | Amostras | Ensaio |        | C.V. (%) | Teste F |
|------------|--------------------|----------|--------|--------|----------|---------|
|            |                    |          | 1      | 2      |          |         |
| SST        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 2186 b | 3459 a | 63       | 6,0*    |
|            |                    | R1       | 2151   | 1810   | 53       | 0,4 ns  |
|            |                    | R2       | 1732   | 1062   | 65       | 3,6 ns  |
|            | E (%)              | R1       | -      | 37     | -        | -       |
|            |                    | R2       | 45     | 42     | 59       | 0,1 ns  |
|            |                    | R1+R2    | 34 b   | 61 a   | 53       | 7,8**   |
| SSF        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 633    | 1303   | 97       | 3,7 ns  |
|            |                    | R1       | 695    | 645    | 85       | 0,1 ns  |
|            |                    | R2       | 496    | 295    | 113      | 1,6 ns  |
|            | E (%)              | R1       | -      | 51     | -        | -       |
|            |                    | R2       | 43     | 56     | 79       | 0,8 ns  |
|            |                    | R1+R2    | 28 b   | 72 a   | 60       | 14,7**  |
| SSV        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 1552   | 2155   | 62       | 3,1 ns  |
|            |                    | R1       | 1456   | 1165   | 52       | 1,6 ns  |
|            |                    | R2       | 1235 a | 766 b  | 52       | 5,9*    |
|            | E (%)              | R1       | 28     | 34     | 109      | 0,2 ns  |
|            |                    | R2       | 39     | 39     | 59       | 0,1 ns  |
|            |                    | R1+R2    | 42 b   | 58 a   | 48       | 5,3**   |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

No reator metanogênico (R2), o pH também permaneceu abaixo de 5,0 nos dois ensaios; ou seja, desfavorável para as arqueias metanogênicas. Porém, foi

observada produção de metano a partir de 77 dias de operação, sendo que a partir dos 130 dias de operação foi observada produção crescente desse gás (Figura 2).

De acordo com Horn et al. (2003), existem arqueias metanogênicas que podem sobreviver em ambientes com pH 4,4. Taconi et al. (2007) compararam a produção de metano em reatores em batelada, operados com pH de 4,5 e 7,0. Os autores observaram aumento de 30% na produção de metano quando o pH diminuiu de 7,0 para 4,5 devido a aclimação das arqueias metanogênicas ao pH ácido.

No ensaio 1, a produção diária de  $H_2$  máxima foi de  $675 \text{ mL d}^{-1}$ , com teor de  $H_2$  no biogás de 9%. No ensaio 2, a produção diária de  $H_2$  máxima foi de  $18,3 \text{ mL d}^{-1}$ , com teor de  $H_2$  no biogás de 0,3%. Após 90 dias de operação não houve mais produção desse gás. Não foi detectada presença de metano no R1, sendo assim o pré-tratamento térmico do inóculo foi eficiente para suprimir as arqueias metanogênicas. No R2, a produção máxima de  $CH_4$  foi de 95,4 e  $2067,8 \text{ mL d}^{-1}$ , com teores de  $CH_4$  no biogás de 15,7 e 68,4% nos ensaios 1 e 2, respectivamente, não foi detectada a presença de hidrogênio (Figura 2 e Tabela 5).

**TABELA 5.** Valores médios da produção diária e teor de hidrogênio ( $H_2$ ) e metano ( $CH_4$ ), nos reatores UASB acidogênico (R1) e metanogênico (R2), instalados em série.

| Reatores | TDH (h) | COV g DQO ( $L d$ ) <sup>-1</sup> | Produção diária de $H_2$ ( $mL d^{-1}$ ) | Produção diária de $CH_4$ ( $mL d^{-1}$ ) | Teor de $H_2$ (%) | Teor de $CH_4$ (%) |
|----------|---------|-----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------|--------------------|
| R1       | 19,2    | 24,2                              | 189,1                                    | -                                         | 6,7               | -                  |
|          | 24      | 18,5                              | 4,2                                      | -                                         | 0,3               | -                  |
| R2       | 38,4    | 25,6                              | -                                        | 11,4                                      | -                 | 8,4                |
|          | 58      | 14,9                              | -                                        | 343,4                                     | -                 | 31,8               |

Em reator anaeróbio em batelada acidogênico (6 L) com TDH de 24 h e temperatura de  $25,0^\circ\text{C}$  alimentados com vinhaça proveniente da produção de tequila, nas concentrações de 0,5 a  $3 \text{ g DQO L}^{-1}$ , Buitrón e Carvajal (2010) observaram produção diária de  $H_2$  variando de  $82,3$  a  $258,6 \text{ mL d}^{-1}$ , com teor médio de  $H_2$  no biogás de 7,1%. Valores similares foram obtidos no presente trabalho, com produção diária de  $H_2$  de  $189,1 \text{ mL d}^{-1}$ ; teor de  $H_2$  no biogás de 6,7% e com TDH de 19,2 h, porém com temperatura média menor de  $19,4^\circ\text{C}$  e utilizando vinhaça in natura da produção de etanol de cana-de-açúcar (Tabelas 3 e 5).

Porém, a produção de hidrogênio foi baixa se comparado com outros estudos. Castelló et al. (2009), observaram produção diária de 500 mL H<sub>2</sub> d<sup>-1</sup> com teor de H<sub>2</sub> no biogás variando de 20 a 30% em reator UASB (4,6 L) mantido a 30°C, alimentado com soro de queijo com pH 5,0; COV de 20 g DQO (d L)<sup>-1</sup> e TDH de 12 h. Park et al. (2010), obtiveram produção diária de 7,0 L H<sub>2</sub> d<sup>-1</sup> com teor de hidrogênio de 27% em reator anaeróbio acidogênico (2,5 L) mantido a 35°C, alimentado com melaço com pH 5,5; DQO de 28 g L<sup>-1</sup> e TDH de 6 h.

A baixa produção de hidrogênio no presente estudo pode estar relacionada com a temperatura, uma vez que os reatores foram operados na temperatura ambiente. Porém, Lin e Chang (2004) compararam sistemas alimentados com glicose operados na temperatura ambiente (15 a 34°C) e observaram que com as temperaturas variando de 16 a 19°C e de 24 a 28°C, as produções de hidrogênio foram de aproximadamente de 2,2 e 4,5 L H<sub>2</sub> d<sup>-1</sup>, respectivamente. Sendo assim, o aumento de temperatura proporcionou aumento na produção de hidrogênio, o que não foi observado no presente estudo.

A quase ausência de hidrogênio no ensaio 2 (Figura 2) pode estar relacionada com a presença de bactérias homoacetogênicas, como as do gênero *Clostridia*, que convertem açúcares simples em acetato, sem a geração de hidrogênio (CHEN, SUNG; CHEN, 2009), o que pode ser confirmado pelo aumento da concentração de AVT no R1 nesse ensaio (Tabela 3). Fato também observado por Buitrón e Carvajal (2010).

Foi detectado presença de leveduras no lodo do reator acidogênico (R1) com concentração de 5 x 10<sup>3</sup> UFC mL<sup>-1</sup>, provavelmente remanescentes do processo de fermentação do etanol nas destilarias. Pouco se sabe sobre a ação de leveduras na produção de hidrogênio em reatores anaeróbios. Elas são responsáveis pela produção ou formação de ácidos e álcoois. Porém, a geração de subprodutos como etanol, butanol e lactato reduz a quantidade de hidrogênio gerada, porque esses componentes contêm hidrogênio que não é liberado com gás (OH; GINKEL; LOGAN, 2003; LEVIN; PITT; LOVE, 2004).

A ausência de produção de hidrogênio pode não ser desvantajosa, pois o deslocamento do processo gera subprodutos de alto valor econômico tais como os ácidos que podem ser utilizados na indústria alimentícia e química e o etanol, usado

como combustível e insumo para a indústria química (LEITE et al., 2008). Sendo assim, o processo poderia ser otimizado para gerar os produtos mais vantajosos para os cenários econômicos locais e temporais.

Em um reator anaeróbio metanogênico (6,4 L) tratando água residuária da indústria de óleo de palma, operado com TDH de 48 h, pH de 5,2 e COV de 38,3 g DQO (d L)<sup>-1</sup>, Wong et al. (2013) observaram produção e teor de metano de 110 mL CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> e 18,3%, respectivamente. Valores superiores foram obtidos no presente estudo de 343,4 mL CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> e 31,8%, o que ser atribuído ao maior TDH de 58 h e menor COV de 14,9 g DQO (d L)<sup>-1</sup> (Tabela 5).

Porém, o reator metanogênico também apresentou baixa produção de metano se comparado com outros estudos. Park et al. (2010), obtiveram produção diária de 4,8 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> com teor de metano entre 77 e 81% em reator anaeróbio metanogênico (2,5 L) mantido a 35°C, alimentado com melaço com pH 7,0; DQO de 28 g L<sup>-1</sup> e TDH de 7 dias. Koutrouli et al. (2009) observaram produção diária de 3,4 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup> com teor de metano de 67% em reator de mistura completa contínuo (3,0 L) mantido a 35°C, alimentado com polpa de azeitona com pH 7,5; COV de 7,9 g DQO (d L)<sup>-1</sup> e TDH de 10 dias.

O baixo pH e o acúmulo de AVT observados no reator metanogênico (R2), juntamente com TDH baixo, prejudicaram a produção de metano. Sendo assim, é necessário o controle de pH no afluente deste reator.

Os valores de P-total, NTK e N-am no afluente não diferiram significamente entre os ensaios ( $p > 0,05$ ), enquanto que para N-org foram observados maiores valores no ensaio 1 ( $p < 0,01$ ) (Tabela 6). As baixas médias de remoções de NTK, N-org e P-total observadas no sistema de tratamento eram esperadas, pois a digestão anaeróbia apresenta baixa remoção de nitrogênio e fósforo uma vez que esse sistema não produz grandes quantidades de lodo (METCALF; EDDY, 2003).

Observou-se aumento na concentração de N-am do afluente para o efluente dos reatores. Isso indica que houve amonificação, ou seja, o nitrogênio orgânico foi degradado pelas bactérias fermentativas heterotróficas (hidrolíticas e/ou acidogênicas) para a forma solúvel amoniacal (Tabela 6).

**TABELA 6.** Valores médios e coeficiente de variação (C.V.) de fósforo total (P-total), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio orgânico (N-org) e nitrogênio amoniacal (N-am), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e suas respectivas eficiências de remoção (E) no R1, R2 e conjunto (R1+R2) nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros |                    | Amostras | Ensaio  |         | C.V. (%) | Teste F |
|------------|--------------------|----------|---------|---------|----------|---------|
|            |                    |          | 1       | 2       |          |         |
| P-total    | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 155,2   | 303,1   | 149      | 1,0 ns  |
|            |                    | R1       | 238,1 a | 162,9 b | 38       | 5,1*    |
|            |                    | R2       | 247,7   | 191,3   | 50       | 1,3 ns  |
|            | E (%)              | R1       | -       | 47      | -        | -       |
|            |                    | R2       | -       | -       | -        | -       |
|            |                    | R1+R2    | -       | 50      | -        | -       |
| NTK        | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 278     | 214     | 38       | 2,5 ns  |
|            |                    | R1       | 238     | 232     | 41       | 0,4 ns  |
|            |                    | R2       | 274     | 215     | 43       | 0,6 ns  |
|            | E (%)              | R1       | 37      | -       | -        | -       |
|            |                    | R2       | -       | 34      | -        | -       |
|            |                    | R1+R2    | 26      | -       | -        | -       |
| N-org      | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 257 a   | 197 b   | 36       | 18,7**  |
|            |                    | R1       | 214     | 189     | 25       | 3,5 ns  |
|            |                    | R2       | 218     | 161     | 26       | 0,9 ns  |
|            | E (%)              | R1       | 21      | -       | -        | -       |
|            |                    | R2       | -       | 22      | -        | -       |
|            |                    | R1+R2    | 26      | 22      | 52       | 0,1 ns  |
| N-am       | mg L <sup>-1</sup> | Afluente | 19      | 15      | 78       | 0,7 ns  |
|            |                    | R1       | 23 b    | 42 a    | 63       | 8,2**   |
|            |                    | R2       | 56      | 62      | 102      | 0,1 ns  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores médios das concentrações de outros macro e também de micronutrientes durante a operação do sistema de reatores UASB em série. Nota-se que os valores médios de nutrientes diminuíram ao longo dos reatores em relação ao afluente, principalmente no ensaio 2. Porém, não houve diferença significativa nas médias de eficiência de remoção de nutrientes nos dois ensaios (Tabela 8).

**TABELA 7.** Valores médios coeficientes de variação (C.V.) das concentrações (em mg L<sup>-1</sup>) e de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn dos reatores UASB em série (R1 e R2) nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros | Amostras | Ensaio   |          | C.V. (%) | Teste F |
|------------|----------|----------|----------|----------|---------|
|            |          | 1        | 2        |          |         |
| Mg         | Afluente | 499,5    | 424,0    | 70       | 0,2 ns  |
|            | R1       | 848,7    | 340,1    | 180      | 0,7 ns  |
|            | R2       | 609,6    | 257,5    | 111      | 1,6 ns  |
| Ca         | Afluente | 1126,3   | 781,8    | 74       | 1,0 ns  |
|            | R1       | 755,1    | 611,7    | 83       | 0,2 ns  |
|            | R2       | 833,0 a  | 407,5 b  | 36       | 11,1 ** |
| Na         | Afluente | 42,9     | 38,7     | 54       | 0,1 ns  |
|            | R1       | 22,6     | 20,0     | 33       | 0,5 ns  |
|            | R2       | 33,9     | 17,9     | 68       | 2,6 ns  |
| K          | Afluente | 4809,0   | 3412,5   | 35       | 4,0 ns  |
|            | R1       | 3468,7 a | 1937,5 b | 39       | 7,5*    |
|            | R2       | 4144,3 a | 1804,1 b | 49       | 7,7*    |
| Zn         | Afluente | 18,4     | 12,8     | 129      | 0,3 ns  |
|            | R1       | 39,7     | 28,3     | 63       | 1,0 ns  |
|            | R2       | 9,2      | 8,3      | 66       | 0,1 ns  |
| Cu         | Afluente | 8,6      | 6,8      | 36       | 1,7 ns  |
|            | R1       | 12,0     | 3,0      | 227      | 0,9 ns  |
|            | R2       | 4,4 a    | 2,9 b    | 23       | 10,6**  |
| Fe         | Afluente | 66,8     | 38,7     | 141      | 0,6 ns  |
|            | R1       | 67,1     | 25,0     | 119      | 2,0 ns  |
|            | R2       | 51,2     | 18,1     | 89       | 3,3 ns  |
| Mn         | Afluente | 10,7     | 11,2     | 31       | 0,1 ns  |
|            | R1       | 11,2     | 6,6      | 132      | 0,5 ns  |
|            | R2       | 8,9      | 5,8      | 59       | 1,7 ns  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

Segundo Hawari e Mulligan (2007), a biomassa microbiana proveniente de lodo anaeróbio granulado tem efeitos nas remoções de metais em virtude dos processos de bioadsorção e bioacumulação, as quais consistiram na habilidade que certos tipos de biomassa têm em acumular metais pesados em soluções aquosas.

**TABELA 8.** Valores médios e coeficientes de variação (C.V.) das eficiências de remoção (em %) de Mg, Ca, Na, K, Zn, Cu, Fe e Mn dos reatores UASB em série (R1 e R2) nos ensaios 1 e 2.

| Parâmetros | Amostras | Ensaio |    | C.V. (%) | Teste F |
|------------|----------|--------|----|----------|---------|
|            |          | 1      | 2  |          |         |
| Mg         | R1       | -      | 18 | -        | -       |
|            | R2       | 58     | 50 | 67       | 0,1 ns  |
|            | R1+R2    | -      | 27 | -        | -       |
| Ca         | R1       | 41     | 54 | 65       | 0,1 ns  |
|            | R2       | -      | 27 | -        | -       |
|            | R1+R2    | 44     | 52 | 45       | 0,3 ns  |
| Na         | R1       | 37     | 38 | 43       | 0,1 ns  |
|            | R2       | -      | 28 | -        | -       |
|            | R1+R2    | 39     | 45 | 46       | 0,3 ns  |
| K          | R1       | 33     | 45 | 68       | 0,7 ns  |
|            | R2       | -      | 38 | -        | -       |
|            | R1+R2    | 37     | 44 | 78       | 0,1 ns  |
| Zn         | R1       | -      | -  | -        | -       |
|            | R2       | 74     | 80 | 34       | 0,9 ns  |
|            | R1+R2    | 36     | 51 | 69       | 2,5 ns  |
| Cu         | R1       | -      | 54 | -        | -       |
|            | R2       | 47     | -  | -        | 0,9 ns  |
|            | R1+R2    | 46     | 59 | 23       | 2,5 ns  |
| Fe         | R1       | -      | 36 | -        | -       |
|            | R2       | 57     | 30 | 46       | 4,2 ns  |
|            | R1+R2    | 31     | 40 | 81       | 0,3 ns  |
| Mn         | R1       | -      | 35 | -        | -       |
|            | R2       | 20     | 31 | 129      | 0,1 ns  |
|            | R1+R2    | 35     | 43 | 40       | 1,0 ns  |

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, as médias diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. \*\* significativo a 1% de probabilidade; \* significativo a 5% de probabilidade; ns - não significativo.

O efluente tratado ainda contém concentrações consideráveis de nutrientes para as plantas em termos de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio. Além disso, contém micronutrientes tais como Cu, Mn, Zn e Fe, sendo assim possível reutilizar o efluente tratado na fertirrigação das lavouras de cana-de-açúcar e de outras culturas, como também foi relatado por Ramana et al. (2002) e Kaushik et al. (2005).

## CONCLUSÕES

Houve produção de hidrogênio no primeiro reator UASB e de metano no segundo, a partir de vinhaça, com valores médios de 189,1 e 343,4 mL d<sup>-1</sup>,

respectivamente. Não foi possível produzir simultaneamente hidrogênio e metano no sistema de reatores UASB em série. O sistema de reatores UASB apresentou remoções de SST, SSF e SSV de 61; 72 e 58%, respectivamente com TDH de 24 h e COV 25,6 g DQO (d L)<sup>-1</sup> no primeiro reator.

A vinhaça apresentou viabilidade para a produção de hidrogênio em temperatura ambiente. Mais estudos precisam ser realizados a fim de encontrar melhores condições operacionais para a produção de hidrogênio e metano em reatores UASB em série.

## REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, 2005.

BITRÓN, G.; CARVAJAL, C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in anaerobic sequencing batch reactor: Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v.101, p.9071-9077, 2010.

CASTELLÓ, E.; GARCÍA Y SANTOS, C.; IGLESIAS, T.; PAULINO, G.; WENZEL, J.; BORZACCONI, L.; ETCHEBEHERE, C. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: links between microbial community and reactor performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.5674-5682, 2009.

CHANG, F. Y.; LIN, C. Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.33-39, 2004.

CHEN, W.-H.; SUNG, S.; CHEN, S.-Y. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.227-234, 2009.

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

ESPINOZA-ESCALANTE, F. M.; PELAYO-ORTÍZ, C.; NAVARRO-CORONA, J.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; BORIES, A.; GUTIÉRREZ-PULIDO, H. Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to Tequila:

the effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. **Biomass and Bioenergy**, v.33, p.14–20, 2009.

FANG, H. P; LIU H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. **Bioresource Technology**, v. 82, p. 87-93, 2002.

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

HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. **Process Biochemistry**, v.41, p.187-198, 2007.

HORN, M. A.; MATTHIES, C.; KÜSEL, K.; SCHRAMM, A. S.; DRAKE, H. L. Hydrogenotrophic methanogenesis by moderately acid-tolerant methanogens of a methane-emitting acidic peat. **Applied and Environmental Microbiology**, v.69, p.74-83, 2003.

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**, v. 55, n. 5, p. 448-453, 1983.

KAUSHIK, A.; NISHA, R.; JAGJEETA, K.; KAUSHIK, C. P. Impact of long and short term irrigation of a sodic soil with distillery effluent in combination with bioamendments, **Bioresource Technology**, v.96, p.1860–1866, 2005.

KIM, D. H.; HAN, S. K.; KIM, S. H.; SHIN, H. S. Effect of gas sparging on continuous fermentative hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, p.2158–2169, 2006.

KOUTROULI, E. C.; KALFAS, H.; GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. **Bioresource Technology**, v.100, p.3718-3723, 2009.

LEITE, J. A. C.; FERNADES, B. S.; POZZI, E. BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Application of anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.579-586, 2008.

LEVIN, D. B.; PITT, L.; LOVE, M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.173-185, 2004.

LI, C.; FANG, H. H. P. Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.37, p.1-39, 2007.

LIN, C.-Y.; CHANG, R.-C. Fermentative hydrogen production at ambient temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.715-720, 2004.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering**: treatment, disposal and reuse. New York: McGraw-Hill, 2003. 1334 p.

MOHAN, S. V.; BABU, V.L.; SARMA, P.N. Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. **Bioresource Technology**, v. 99, p.59–67, 2008.

MU, Y.; YU, H. Q. Biological hydrogen production in UASB reactor with granules I: physicochemical characteristics of hydrogen-production granules. **Biotechnology Bioenergy**, v.94, n.5, p.980-987, 2006.

MU, Y.; YU, H. Q.; WANG, G. A kinetic approach to anaerobic hydrogen-producing process. **Water Research**, v. 41, p.1152-1160, 2007.

OH, S. E.; GINKEL Van, S.; LOGAN, B. E. The relation effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production. **Environmental Science and Technology**, v.37, p.5186-5190, 2003.

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. 359f. (vol. I e II). Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

PARK, M. J.; JO, 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.6194-6202, 2010.

RAMANA, S.; BISWAS, A. K.; SINGH, A. B.; YADAVA, R. B. R. Relative efficacy of different distillery effluents on growth, nitrogen fixation and yield of groundnut, **Bioresource Technology**, v.81, p.117–121, 2002.

SEGNER, W. P.; SCHIMIDT, C. F.; BOLTZ, J. K. Minimal growth temperature, sodium chloride tolerance, pH sensitivity and toxin production of marine and terrestrial strains of *Clostridium botulinum* type C. **Applied Microbiology**, v. 22, p. 1025–1029, 1971.

STENERSON, K. Analysis of permanent gases. **The reporter**, v.3, n.1, p.1-3, 2004.

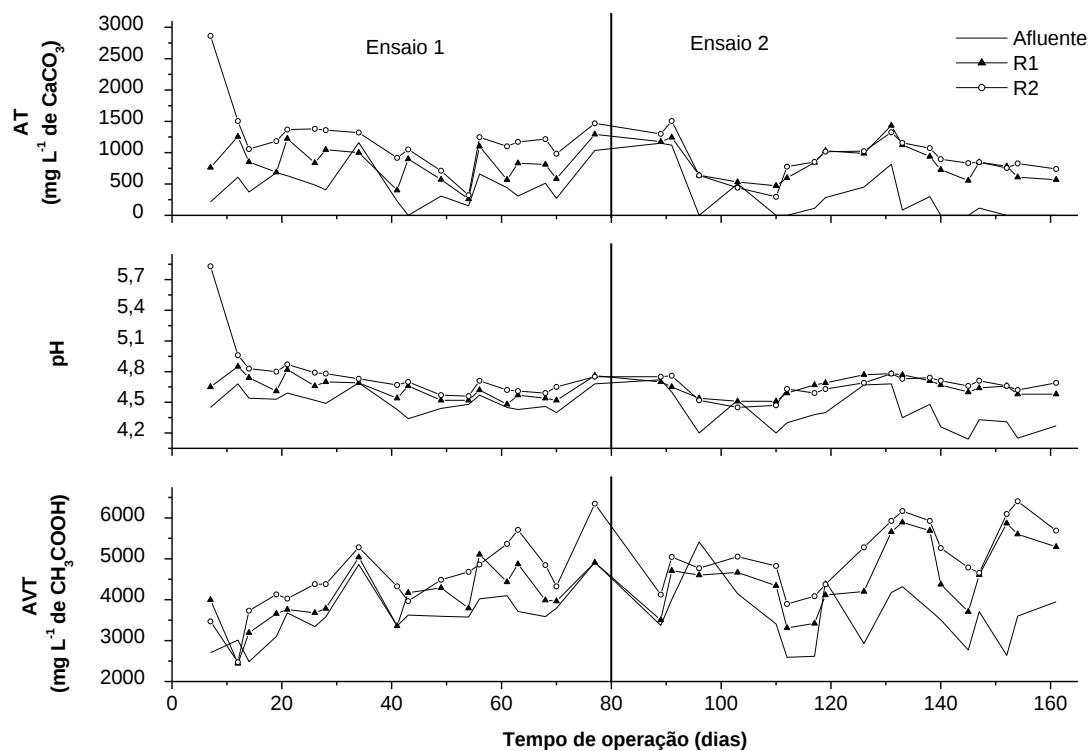
TACONI, K. A.; ZAPPI, M. E.; FRENCH, W.; BROWN, L. R. Feasibility of methanogenic digestion applied to a low pH acetic acid solution. **Bioresource Technology**, v.98, p.1579-1585, 2007.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; MENG, L.; WANG, J.; ZHANG, W. Hydrogen–methane production from swine manure: effect of pretreatment and VFAs accumulation on gas yield. **Biomass and Bioenergy**, v.33, p.1131-1138, 2009.

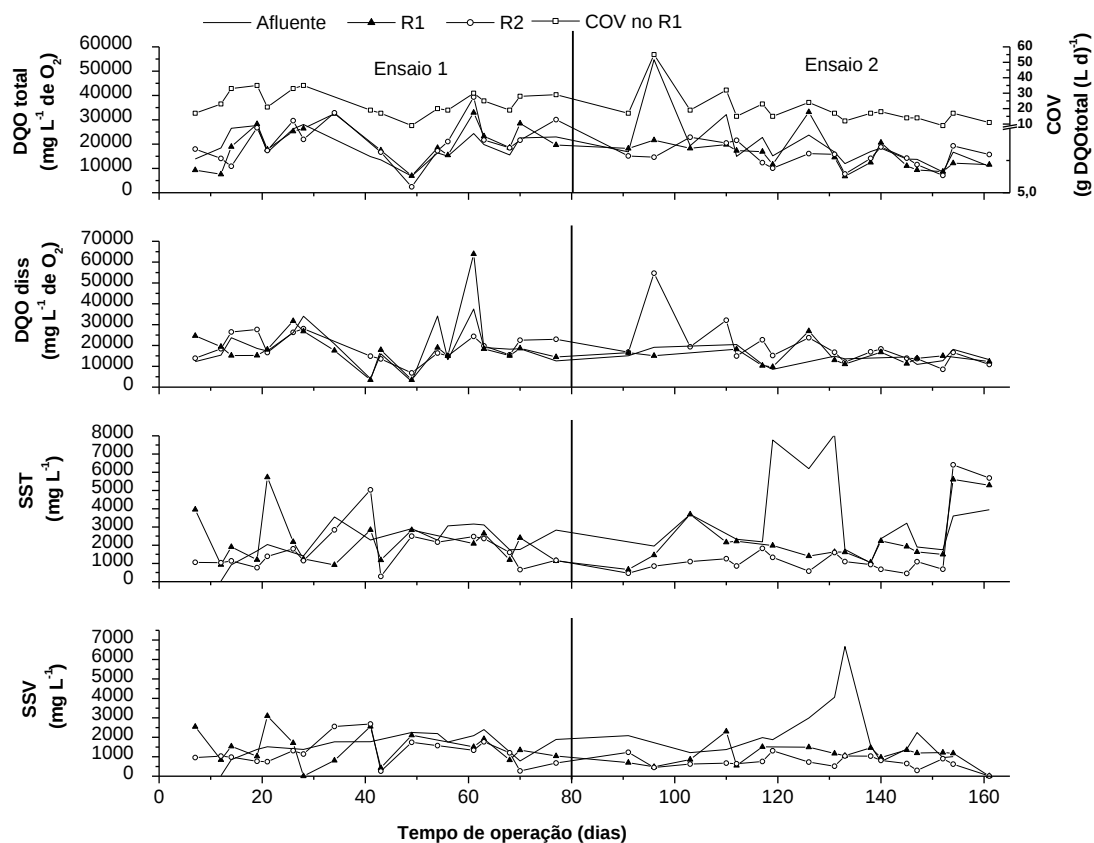
WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.19, p.63-102, 2000.

WONG, Y.-S.; TENG, T. T.; ONG, S.-A.; NORHASHIMAH, M.; RAFATULLAH, M.; LEE, H.-C. Anaerobic acidogenesis biodegradation of palm oil mill effluent using Suspended Closed Anaerobic Bioreactor (SCABR) at mesophilic temperature. **Procedia Environmental Sciences**, v.18, p.433-441, 2013.

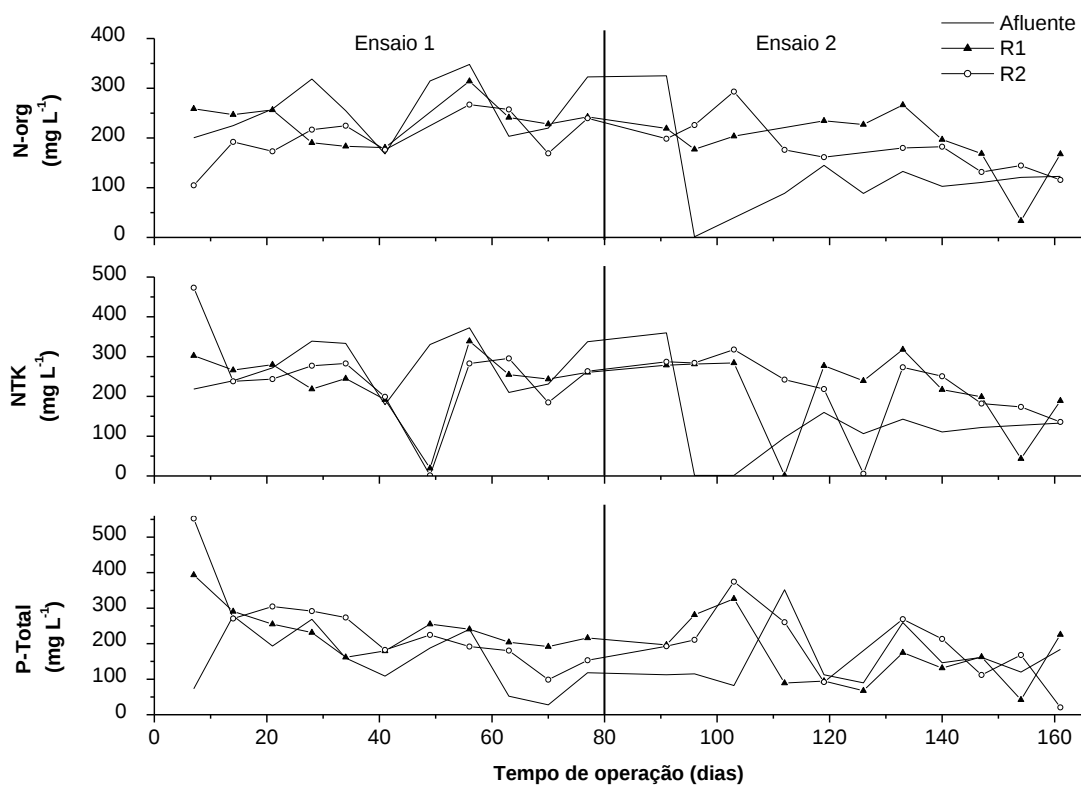
## **APÊNDICES**



**APÊNDICE 1A.** Alcalinidade total (AT), pH e ácidos voláteis totais (AVT) afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), nos ensaios 1 e 2.



**APÊNDICE 2A.** Demanda química de oxigênio total (DQO total) e dissolvida (DQO diss), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) e carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1, nos ensaios 1 e 2.



**APÊNDICE 3A.** Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e orgânico (N-org) e fósforo total (P-total) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2), no ensaio 1 e 2.