

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

**PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DE VINHAÇA
E MELAÇO EM REATORES UASB TERMOFÍLICOS, EM
DOIS ESTÁGIOS**

Aureo Evangelista Santana Junior

Tecnólogo em Biocombustíveis

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

2013

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

**PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DE VINHAÇA
E MELAÇO EM REATORES UASB TERMOFÍLICOS, EM
DOIS ESTÁGIOS**

Aureo Evangelista Santana Junior

Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira

Coorientadora: Profa. Dra. Rose Maria Duda

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

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

2013

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Aureo Evangelista Santana Junior – Filho de Aureo Evangelista Santana e Vanete Alves de Souza Santana, nascido em Jaboticabal, no Estado de São Paulo, no dia 24 de agosto de 1984. Graduado em Tecnologia em Biocombustíveis pela Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) – SP, em julho de 2011. Em agosto de 2011 iniciou o curso de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária, em nível de Mestrado, na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, da Universidade Estadual Paulista - UNESP, situada em Jaboticabal – SP.

AGRADECIMENTOS

*À Deus, nos momentos mais difíceis, em todas as etapas deste estudo.

*Ao Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira pela orientação, pela oportunidade de realização do curso de Pós-Graduação ao nível de Mestrado, pelos conselhos, pelas contribuições e pela dedicação à pesquisa.

*À Professora Dra. Rose Maria Duda, que foi uma coorientadora extraordinária, que desde a graduação me incentivou muito a ingressar nessa carreira, por acreditar em mim, fortificando-me frente aos problemas, pelas inúmeras contribuições, pela eterna paciência, amizade, convivência, conselhos, pela incansável e insubstituível ajuda.

*Aos Prof. Dr. Wanderley José de Melo e Prof. Dr. José Tavares de Sousa pela nobre participação na Banca de Defesa, disponibilidade e grandiosas contribuições a este estudo. Foi uma honra recebê-los.

*Aos Profa. Dra. Mariana Carina Frigieri Salaro e Prof. Dr. Ely Nahas pelas valiosas contribuições a este estudo, pela participação no Exame Geral de Qualificação, e imensa atenção dispensada.

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de mestrado para o desenvolvimento deste estudo.

*Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação pela disposição e ajuda sempre prestada, em especial à Márcia, Gabriela e Nina pela simpatia e solicitude.

*Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária da UNESP – FCAV, pelas disciplinas ministradas e pelo aprimoramento acadêmico.

*Aos Funcionários do Departamento de Engenharia Rural: Ailton, Davi, Luizinho, Luis Cláudio, Maranhão, Marquinho, Primo, Silvia e Tião pela amizade, convivência, conselhos e auxílios prestados.

*Aos amigos Valciney e Guilherme, a qual eu tive o prazer de estudar junto na Graduação e no Mestrado, pela amizade, apoio e pelos momentos de descontração.

*Aos queridos amigos de laboratório: Isabela, Alexandre, Juliana, Gilvania, Cínthia, Cristiane, Sônia, Sílvia, Bárbara, Alex, Laura, Lívia, Joseli, Paulo,

Raissa, Eduardo, Alejandra, Luana e Leonardo. Sentirei muita saudade de vocês!

*Aos Professores e amigos da Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) – SP, em especial à 1ª Turma de 2010 da qual tive o imenso prazer de fazer parte. À Professora Dra. Rose Maria Duda que desde a graduação me incentivou muito a ingressar nessa carreira.

*Aos meus pais Aureo e Vanete, meus irmãos Lucas e André e toda minha família, que a cada momento e vitória de minha vida, estiveram presentes, pelo apoio, por tudo que fizeram na vida para me proporcionar essa e outras tantas conquistas.

*À minha namorada Andressa, ofereço um agradecimento mais do que especial, por ter vivenciado comigo passo a passo cada detalhe deste trabalho, por ter me dado força e coragem, me apoiando nos momentos de dificuldades, e por tornar minha vida cada dia mais feliz.

*À Destilaria Pitangueiras pelo fornecimento da vinhaça, tornando possível a realização do experimento.

Muitíssimo obrigada a todos pela disposição e carinho para que este estudo fosse realizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
CONCLUSÃO	44
AGRADECIMENTOS	44
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO 3 - CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES PRESENTES NA VINHAÇA E MELAÇO AFLUENTES E BIODIGERIDOS EM REATORES UASB EM DOIS ESTÁGIOS.....	49
RESUMO	49
ABSTRACT	50
INTRODUÇÃO	51
MATERIAL E MÉTODOS	54
RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICE	66
Apêndice A - Valores de alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), e as relações de alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) e ácidos voláteis totais e alcalinidade total (AVT/AT).....	66
Apêndice B - Valores de nitrogênio amoniacal (N-amoniacal).....	68
Apêndice C - Valores de DQO_{total} , DQO_{diss} e DQO_{ss} , dos afluentes e efluentes.....	69
Apêndice D - Valores do teor de metano no biogás e produção específica de metano.....	70

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** Representação esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com os reatores uasb, em série. 29
- FIGURA 2.** Diagrama esquemático com as condições operacionais de tempo de detenção hidráulica (TDH) em dias, carga orgânica volumétrica COV em g ($DQO_{total} \text{ L d}^{-1}$), afluentes e controle de pH nos reatores UASB em dois estágios (R1+R2) 30
- FIGURA 3.** Valores de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça, e melaço de cana-de-açúcar 33
- FIGURA 4.** Concentração de alcalinidade parcial (AP) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1+R2) no tratamento da vinhaça e melaço de cana-de-açúcar. 35
- FIGURA 5.** Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) e demanda química de oxigênio dissolvido (DQO_{diss}) no sistema (R1+R2) em função das cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COV). 39
- FIGURA 6.** Produção volumétrica de metano durante a operação dos reatores UASB (R1+R2). 42
- FIGURA 7.** Representação esquemática do sistema de tratamento anaeróbio com os reatores UASB, em série. 54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Características da vinhaça resultante de mostos de melaço, de caldo de cana e de mostos mistos.	8
TABELA 2.	Composição do melaço de cana de açúcar.....	18
TABELA 3.	Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.....	32
TABELA 4.	Alcalinidade total (AT) e parcial (AP), ácidos voláteis totais (AVT) nos afluentes e efluentes, e das relações Al/AP e AVT/AT nos efluentes obtidos nos reatores uasb (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.....	34
TABELA 5.	Valores obtidos na análise dos álcoois e ácidos de acordo com a data de coleta e efluente	37
TABELA 6.	DQO _{total} , DQO _{diss} , SST, SSV dos afluentes e efluentes obtidos durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.....	39
TABELA 7.	Valores médios e coeficientes de variação (c.v em %) da DQO _{total} e DQO _{diss} do afluente e efluentes obtidos durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2).....	40
TABELA 8.	Relação SV/ST do lodo manta dos reatores UASB (R1 e R2) e valores das taxas de carregamento do lodo (TCL), para COV aplicadas durante a operação do R1 e R2.	41
TABELA 9.	Conteúdo de metano no biogás, para as cargas orgânicas aplicadas, durante a operação dos reatores.	43
TABELA 10.	Concentrações dos metais em efluentes industriais.....	54
TABELA 11.	Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.....	56
TABELA 12.	Valores médios (em mg L ⁻¹), eficiências de remoção (em %) e respectivos coeficientes de variação (c.v em %) do nitrogênio kjedahl (N _K) e do fósforo total (P-total) para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do sistema (R1 + R2).....	57
TABELA 13.	Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Ca, K e na nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB (R1+	

R2), obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e 2013 e do melaço no período de entre-safra de 2012/2013 58

TABELA 14. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. Em %) das concentrações de Zn, Cu e Mg nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB (R1 + R2), obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e 2013 e do melaço no período de entre-safra de 2012/2013. 60

TABELA 15. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Fe e Mn, nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB (R1 + R2), obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e 2013 e do melaço no período de entre-safra de 2012/2013. 61

LISTA DE ABREVIATURAS

AI- Alcalinidade Intermediária
AP- Alcalinidade Parcial
APHA – American Public Health Association
AT- Alcalinidade Total
AVT- Ácidos Voláteis Totais
AWWA- American Water Works Association
c.v- Coeficiente de Variação
COV- Carga Orgânica Volumétrica
DQO- Demanda Química de Oxigênio
FCAV- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias
HCO₃⁻ Bicarbonato
N-am- Nitrogênio Amoniacal
pH- Potencial Hidrogenionico
PVC- Polímero de Vinila
R1- Efluente do Reator Anaeróbio 1
R2- Efluente do Reator Anaeróbio 2
SST- Sólidos Suspensos Totais
SSV- Sólidos Suspensos Voláteis
ST-Sólidos Totais
SV- Sólidos Voláteis
TDH- Tempo de Detenção Hidráulica
UASB- Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UNESP- Universidade Estadual Paulista

PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DE VINHAÇA E MELAÇO EM REATORES UASB TERMOFÍLICOS, EM DOIS ESTÁGIOS

RESUMO - Avaliou-se inicialmente a adaptação de inóculo mesofílico para a conversão anaeróbia termofílica da vinhaça de cana-de-açúcar, em dois reatores UASB instalados em série R1 e R2. Na entre-safra da colheita da cana-de-açúcar avaliou-se o uso do melaço de cana-de-açúcar e depois, novamente a vinhaça para a produção de metano. Os reatores foram mantidos na temperatura controlada de 55°C e operados por 387 dias. As cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas no R1 foram crescentes de 0,15 a 12,50 g DQO_{total} (L d)⁻¹. As melhores eficiências de remoção de DQO_{total} e DQO_{diss} foram observadas com a aplicação de (COV) de 0,15 a 3,50 e 3,50 a 7,0 g DQO_{total} (L d)⁻¹, com a utilização da vinhaça como afluente, e foram de 55 e 51%, respectivamente, para o sistema (R1 + R2). Os maiores valores de produção volumétrica de metano foram de 0,205 e 0,365 L CH₄ (L d)⁻¹ e ocorreram com a aplicação de (COV) de 7,5 a 12,5 e de 6,5 a 11,3 g DQO_{total} (L d)⁻¹ utilizando como afluente a vinhaça, no R1 e R2, respectivamente. Os resultados demonstraram a possibilidade de tratamento anaeróbio termofílico de vinhaça em reatores UASB, com boa remoção de DQO e após a adaptação, aumento na produção volumétrica de metano e na porcentagem de metano presente neste biogás. As eficiências de remoção foram de 37 e 70% para o nitrogênio kjeldahl (N_K) e fósforo total, respectivamente, não evidenciando reduções elevadas das concentrações desses nutrientes. Portanto, mantendo a qualidade de fertilizante do efluente tratado e nesse caso até melhorando, em virtude de suplementação com N e P.

Palavras-chave: vinhaça, reatores anaeróbios em série, biogás, digestão anaeróbia.

METHANE PRODUCTION FROM VINASSE AND MOLASSES IN THERMOPHILIC UASB REACTORS IN TWO STAGES

ABSTRACT - An adaptation of mesophilic inoculum for thermophilic anaerobic conversion of vinasse sugarcane, in two UASB reactors installed in series R1 and R2 was initially assessed. In the sugarcane off-season we evaluate the use of sugarcane molasses and again vinasse to produce methane. The reactors were maintained at the controlled temperature of 55 ° C and operated for 387 days. The organic loading rate (OLR) applied in R1 were increased from 0.15 to 12.50 g COD_{total} (L d)⁻¹. The best removal efficiencies of COD_{total} and COD_{diss} were observed with and applying (OLRs) from 0.15 to 3.50 and 3.50 7.0 g COD_{total} (L d)⁻¹, using a vinasse as influent and were 55 and 51%, respectively, for the system (R1 + R2). The higher values of volumetric methane production, were 0.205 and 0.350 L CH₄ (L d)⁻¹ and occurred with application of (OLRs) from 7.5 to 12.5 and 6.5 to 11.3 g COD_{total} (L d)⁻¹ using vinasse as influent on R1 and R2, respectively. The results demonstrated the possibility of thermophilic anaerobic treatment of vinasse in UASB reactors, with good removal of COD and after start up, increased volumetric methane production and methane percentage present in this biogas. Fertilizer quality of this effluent was obtained due of low concentration reduction of nutrients, were 37 and 70% removal efficiencies for Kjeldahl nitrogen (NK) and total phosphorus, respectively, possibly because N and P supplementation.

Keywords: vinasse, anaerobic reactors in series, biogas, anaerobic digestion.

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. INTRODUÇÃO

O etanol de cana-de-açúcar é o principal biocombustível produzido no Brasil e a produção da safra Brasileira 2012/2013 foi de 23.209 mil m³ de etanol (UNICA, 2013). A produção nacional de etanol concentra-se principalmente na região Centro-Oeste e Sudeste com 91,0% do total produzido, sendo os principais estados produtores São Paulo (50,53%), Goiás (13,12%), Minas Gerais (8,34%), Mato Grosso (4,23%) e Mato Grosso do Sul (7,94%).

No processamento industrial da cana-de-açúcar, destacam-se a geração de resíduos como a água de lavagem da cana, o bagaço, as cinzas de caldeira, a torta de filtro e a vinhaça (CÓ JUNIOR et al., 2008). A quantidade de vinhaça produzida pelas destilarias pode variar de 10 a 18 litros de vinhaça por litro de etanol produzido, dependendo das condições tecnológicas da destilaria (SILVA et al., 2007). Em média, sua produção é de 13 litros por litro de etanol produzido a partir da cana-de-açúcar. (PAULINO et al., 2011). No Brasil a vinhaça é comumente utilizada na fertirrigação dos canaviais, em virtude das altas concentrações de material orgânico e nutrientes, como potássio. O potássio representa aproximadamente 20% dos elementos minerais presentes na vinhaça, sendo este o elemento limitante para a definição da dose a ser aplicada nos solos (MARQUES, 2006).

De acordo com MORAES et al., (2013) a legislação Brasileira regulamenta a aplicação da vinhaça no solo com base na quantidade de potássio, mas negligência o material orgânico e as emissões de gases causadores do efeito estufa. Segundo JUNQUEIRA et al., (2009) em muitos casos, a disposição da vinhaça produzida ocorre sem critérios definidos, causando impactos na qualidade do solo e das águas subterrâneas.

Em virtude das grandes quantidades de vinhaça produzida, tratamentos alternativos e usos foram desenvolvidos CHRISTOFOLETTI et al., (2013). O estudo da viabilidade técnica e econômica de tecnologias de tratamento disponíveis é de grande importância, dado o volume de vinhaça produzido. Ao sair da usina a vinhaça

apresenta elevada carga orgânica, entre 25.000 e 65.000 mg/L em termos de DQO, valor reduzido de pH, próximo de 4,0, além de temperaturas do efluente variando na faixa de 80°C a 90°C (WILKIE et al., 2000), que podem ser extremamente prejudiciais aos solos e aos corpos de água, quando utilizado incorretamente.

Diante do exposto, como forma de tratamento da vinhaça o processo de digestão anaeróbia pode ser utilizado para redução do material orgânico, mantendo-se os nutrientes, como potássio, fósforo e nitrogênio, além da produção de CH₄ que pode ser utilizado como fonte de energia nas instalações da destilaria.

No entanto, devido as flutuações da quantidade e qualidade da vinhaça gerada, prejudicando o processo da biodigestão anaeróbia, representando um potencial problema para a introdução comercial da tecnologia da biodigestão da vinhaça com o uso do biogás (EIT, 2006).

Uma estratégia para diminuir as limitações da digestão anaeróbia é a utilização de reatores anaeróbios em dois estágios de forma a permitir a estabilidade e a manutenção das condições ideais para cada grupo de microrganismos envolvidos no processo. Segundo NASH et al., (2012) o tratamento anaeróbio em dois estágios propicia a melhoria da eficiência do tratamento, maior produção de energia e aumenta a estabilidade e flexibilidade do processo e permite a aplicação de altas cargas orgânicas, entretanto são pouco explorados comercialmente, comparando-se com o processo anaeróbio unitário (NASH et al., 2012).

As possibilidades da tecnologia de tratamento anaeróbio pode ser aumentada com a utilização de temperaturas elevadas nos reatores. Particularmente quando as águas residuárias são descarregadas em altas temperaturas, como por exemplo, a vinhaça, o tratamento termofílico pode ser uma alternativa atraente (VAN LIER et al., 1996).

A vinhaça pode ser considerada um resíduo multiuso para a recuperação de energia e, depois de tratada, pode ser utilizada na agricultura sem o risco de poluição do solo, ou de culturas e água subterrânea. Neste sentido, o tratamento da vinhaça combina a eliminação de resíduos orgânicos com a formação de metano pois o biogás é considerado como uma fonte de energia renovável promissora, (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2012).

Vários estudos recentes têm demonstrado a viabilidade do tratamento termofílico (55 a 70°C), para o tratamento de águas de processos industriais e efluentes AHRING, 1994; VAN LIER e LETTINGA, (1995), KHEMKHAO et al., (2012).

O lodo termofílico possui atividade metanogênica intrinsecamente muito maior do que lodo mesófilo (WIEGANT e DE MAN, 1986). Portanto, o processo termofílico é interessante para tratar estes resíduos gerados com altas temperaturas.

De acordo com VAZOLLER, (1997) e KHEMKHAO et al, (2012) a digestão anaeróbia termofílica apresenta uma série de vantagens em relação ao mesmo tratamento em condições mesofílicas. A vinhaça já sai em temperaturas elevadas das indústrias (80 a 90°C), assim não se faz necessário o aquecimento. Além disso, as velocidades das reações bioquímicas para a produção de metano, são significativamente altas em condições termofílicas.

De acordo com SOUZA et al., (1992), o lodo proveniente de reatores UASB operado em condições termofílicas não perde suas características durante o período de entre-safra, mesmo quando estocada a baixas temperaturas. Entretanto, de acordo com KHEMKHAO et al, (2012), os sistemas mesofílicos são preferidos pela estabilidade do processo.

De acordo com KHEMKHAO et al., (2012), o lodo de inóculo para reatores termofílicos ainda é pouco disponível. No entanto, lodos mesofílicos podem ser utilizados para inocular os reatores termofílicos.

O funcionamento do sistema anaeróbio na indústria sucroenergética é sazonal, pois está diretamente ligado à geração de resíduos orgânicos passíveis de tratamento, como a vinhaça. Para o funcionamento dos sistemas anaeróbios, durante o período da entre-safra, em virtude de seu baixo custo e disponibilidade, pode-se utilizar o melaço, subproduto do processo de refino do açúcar, como substrato alternativo para a produção de metano.

2. OBJETIVOS

Diante do exposto o presente trabalho teve como objetivos: avaliar a partida e o desempenho de dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB), em escala piloto para o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar, sob condições termofílicas,

durante o período da safra utilizando vinhaça de cana-de-açúcar e na entre-safra, utilizando o melaço de cana-de-açúcar como substrato, com intuito de manter a produção de biogás.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a adaptação do inóculo mesofílico a condições termofílicas no tratamento da vinhaça em dois reatores UASB em série com aumentos graduais da COV no R1 de 0,15 a 7,0 gDQO_{total} (L d)⁻¹, durante a safra de 2012.
- Avaliar a utilização do melaço de cana-de-açúcar diluído, com aplicações de COV no R1 de 7,0 a 7,5 gDQO_{total} (L d)⁻¹, no período da entre-safra e a utilização da vinhaça na safra de 2013, após o período da entre-safra utilizando o melaço.
- Verificar a influência da diluição da vinhaça e do melaço com efluente dos reatores UASB (R1 e R2) para a correção da alcalinidade e pH, e avaliar as concentrações de NK, P-total, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn presentes na vinhaça do afluente e biodigerida.

3. REVISÃO DE LITERATURA

A agroindústria sucroalcooleira exerce influências diretas nas áreas adjacentes às usinas no aspecto social, gerando empregos, aumentando a renda agrícola e fixando o homem no campo. Quanto ao aspecto ambiental, a agroindústria sucroalcooleira causa impacto, ampliando às grandes extensões de áreas monocultivadas, práticas agrícolas, uso de agrotóxicos, queimada da cana-de-açúcar e disposição, em muitos casos, indiscriminada da vinhaça, resíduo líquido do processo de destilação do etanol (OMETTO, 2000).

O processamento industrial da cana-de-açúcar resulta na geração de grande quantidade de resíduos como bagaço, cinzas, vinhaça, outros resíduos líquidos e emissões gasosas (VACCARI et al., 2005). A maioria desses resíduos tem alto teor de matéria orgânica que, se tratada adequadamente, pode resultar em fonte potencial de energia (RAJESHWARI et al., 2000).

Para contornar os problemas ambientais causados pela vinhaça, diversas normas e leis foram estabelecidas no Brasil. Desde 1979 foi proibido o descarte desse efluente diretamente nos rios, lagos e oceanos ou até mesmo aleatoriamente

no solo, sem os devidos cuidados, como o tratamento físico- químico e normalização do produto para perfeita absorção do solo, evitando contaminação de cursos de água e mananciais de águas subterrâneas (MACHADO et al., 2009). A fertirrigação se tornou economicamente viável, e por isso foi a alternativa mais utilizada para o destino da vinhaça, sendo utilizada pela maioria das usinas. Várias técnicas de distribuição da vinhaça foram desenvolvidas, como por exemplo, o canhão hidráulico, a aspersão e a distribuição por caminhão em áreas mais distantes.

Juntamente com o aumento da produção de vinhaça aumentou o uso desta no solo, e isso gerou alguns problemas, tais como:

- O uso da vinhaça no solo, contaminou as águas subterrâneas em regiões onde o lençol freático é próximo à superfície;
- Ao aumentar a capacidade das usinas, torna-se necessário uma maior quantidade de cana-de-açúcar comprada, de fornecedores, diminuindo assim a área para aplicação da vinhaça;
- As terras da usina podem ficar em regiões descontínuas e distantes, inviabilizando o transporte por tubos ou mesmo pelo caminhão;

Em março de 2005, foi homologada a Norma Técnica CETESB P4.231, intitulada “ Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola”, que tem como objetivo de estabelecer os critérios e procedimentos para a aplicação de vinhaça, gerada pela atividade sucroalcooleira no processamento da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. A referida norma considerou aspectos da Legislação Federal e Estadual, além de normas técnicas ABNT e CETESB para estabelecer os critérios e procedimentos propostos para a utilização da vinhaça (SIQUEIRA, 2008). No caso da disposição em solo, a Norma Técnica CETESB P4.231 de 2005 também exige a correção do pH da vinhaça para valores em torno de 6,0 e constituiu um prazo de 5 anos a contar da data de publicação da norma para que as usinas se adequem as exigências estabelecidas.

Pelas características da vinhaça, esta quando aplicada ao solo, acaba alterando as qualidades do mesmo, principalmente quando utilizada em excesso, o que pode causar saturação de alguns nutrientes, principalmente o potássio (K).

A alta concentração de K favorece a formação de complexos químicos, que com carga neutra, são facilmente lixiviados. O complexo formado entre o K^+ e o NO_3^- é especialmente preocupante do ponto de vista ambiental.

No Estado de São Paulo, a Normativa P 4.231 (CETESB 2005), regulamenta o uso da vinhaça. Existem prazos para a impermeabilização de canais e de reservatórios. No solo a vinhaça poderá ser aplicada em dosagens maiores apenas se a saturação de K na CTC do solo estiver abaixo de 5%. Se este valor já tiver sido atingido, a normativa permite apenas o uso da dose de K que será utilizada pela cana no ano em questão, ou seja, dose de vinhaça equivalente a 185 kg.ha^{-1} de K_2O .

Com a normativa em vigor para o uso da vinhaça, muitas áreas sofrerão restrições, sendo que o setor já se prepara para transportar a vinhaça a distâncias maiores.

Como alternativa tecnológica para reduzir o potencial poluidor da vinhaça quanto à matéria orgânica, destaca-se o processo anaeróbio, que gera produtos finais de valor econômico como o gás metano combustível e o efluente que pode ser usado com maior segurança como fertilizante de solos, com reduzida quantidade de matéria orgânica, mas ainda com concentrações consideráveis de nutrientes (MADEJÓN et al., 2001).

É importante destacar que a vinhaça de destilaria de etanol pode ser gerada, mas não descartada ao meio ambiente, em temperaturas elevadas, cerca de 90°C . De acordo com HARADA et al., (1996), isto favoreceria a aplicação do tratamento anaeróbio termofílico em torno de 60°C , pois o resfriamento ocorre naturalmente durante a estocagem temporária da vinhaça em tanque de equalização ou durante o percurso até o sistema de tratamento.

3.1 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça, resíduo das colunas de destilação de etanol, consiste em um efluente líquido rico em matéria orgânica e potássio, com significativos teores de cálcio, magnésio e enxofre e outros minerais em pequena quantidade. Trata-se, de acordo com PINTO (1999), de uma suspensão de sólidos orgânicos e minerais, com elevadas DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de

Oxigênio), com grande potencial poluidor. VAZOLLER (1997) relacionou os elevados valores de matéria orgânica, da vinhaça que podem variar de DQO de 15 a 45 g L⁻¹, à presença de etanol, açúcar, glicerol e ácidos orgânicos.

A composição química da vinhaça de cana varia dependendo da planta utilizada para a produção de etanol e o processo de destilação, (CHRISTOFOLETTI et al., 2013), o qual, por sua vez, está relacionado com outros fatores, tais como a natureza e composição da matéria prima, sistema usado no preparo do mosto, método de fermentação adotado, sistema de condução da fermentação alcoólica, espécie da levedura utilizada, tipo de aparelho destilatório empregado e modo de destilação adotado, (Tabela 1) FREIRE e CORTEZ, (2000) e WILKIE et al., (2000).

A vinhaça pode apresentar outras importantes características que causam impacto negativo, como as destacadas por WILKIE et al., (2000), que são a cor, devido à formação de melanoidinas a partir da reação de Maillard entre açúcares e proteínas; caramelos de açúcares superaquecidos e furfurais de hidrólise ácida; a presença de metais pesados e poluentes orgânicos, como clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno; compostos fenólicos, como os ácidos tânico e húmico, oriundos da matéria-prima, etc. A maioria destes compostos, quando presentes em elevadas concentrações, pode inibir a fermentação microbiana utilizada no tratamento biológico da vinhaça.

A utilização processo anaeróbio, que constitui em uma tecnologia adequada para a estabilização das altas concentrações de matéria orgânica presente na vinhaça. O tratamento anaeróbio da vinhaça resulta na produção de metano, que pode ser utilizado na própria indústria como forma de energia, e o efluente produzido pode ser utilizado com muito mais segurança na aplicação no solo, devido a redução da matéria orgânica (VIANA, 2006).

TABELA 1. Características da vinhaça resultante de mostos de melaço, de caldo de cana e de mostos mistos.

ATRIBUTOS	MELAÇO	CALDO	MISTO
pH	4,2 a 5,0	3,7 a 4,6	4,4 a 4,6
Temperatura	80 a 100	80 a 100	80-100
DQO (mg/l)	65000	15000 a 33000	45000
DBO (mg/l)	25000	6000-16500	19800
Sólidos Totais (mg/l)	81500	23700	52700
Sólidos Voláteis (mg/l)	60000	20000	40000
Sólidos Fixos(mg/l)	21500	3700	12700
Nitrogênio (mg/l N)	450 a 1600	150 a 700	480 a 710
Fósforo (mg/l P ₂ O ₅)	100 a 290	10 a 210	9 a 200
Potássio (mg/l K ₂ O)	3740 a 7830	1200 a 2100	3340 a 4600
Cálcio (mg/l CaO)	450 a 5180	130 a 1540	1330 a 4570
Magnésio (mg/l MgO)	420 a 1520	200 a 490	580 a 700
Sulfato (mg/SO ₄)	6400	600 a 760	3700 a 3730
Carbono (mg/l C)	11200 a 22900	5700 a 13400	8700 a 12100
Relação C/N	16 a 16,27	19,7 a 21,07	16,4 a 16,43
Matéria orgânica (mg/l)	63400	19500	38000

Fonte: (FREIRE E CORTEZ 2000) *apud* (VIANA, 2006)

A viabilidade econômica desta tecnologia, entretanto, pode ser facilitada pela valorização do metano, como combustível alternativo, e a implantação de um controle ambiental mais rigoroso, que pode dificultar a prática da fertirrigação, vista como a melhor solução encontrada pelo setor sucroalcooleiro (LAIME et al., 2011).

3.2 Biodigestão anaeróbia

A biodigestão anaeróbia é largamente empregado e estudado objetivando o tratamento de efluentes urbanos domésticos, industriais, além de efluentes de origem animal. Apresenta como vantagens: baixo consumo de energia, pequena produção de lodo (descarte), grande eficiência na diminuição da carga orgânica, e o biogás produzido poderá ser empregado no processo de produção de energia (FREIRE e CORTEZ, 2000).

O tratamento de resíduos utilizando a digestão anaeróbia é um processo biológico que ocorre na ausência de oxigênio livre, nos quais diversas populações

de bactérias e arqueias convertem a matéria orgânica em metano, dióxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio, nitrogênio e sulfato de hidrogênio.

O biogás pode ser utilizado como combustível devido às elevadas concentrações de metano, usualmente 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. Esse tipo de tratamento pode ser efetuado em diferentes tipos de reatores (NOGUEIRA, 1986).

A digestão anaeróbia envolve processos metabólicos complexos que ocorrem em etapas sequenciais envolvendo um consórcio de microrganismos que atuam de forma simbiótica, onde o produto de um grupo é substrato de outro. As principais reações bioquímicas envolvidas no processo dependem de pelo menos três grupos de microrganismos: bactérias fermentativas (ou acidogênicas); bactérias sintróficas (ou acetogênicas) e microrganismos metanogênicos. Cada um desses microrganismos possui uma função específica no sistema de digestão anaeróbia.

A diversidade de microrganismos envolvidos no processo depende basicamente do tipo de matéria orgânica adicionada ao digestor. As bactérias formadoras de ácidos são bastante resistentes e capazes de suportar mudanças das condições externas e de alimentação, ao contrário das arqueas metanogênicas, bastante suscetíveis a alterações nas condições ambientais.

A digestão anaeróbia, portanto, pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos trabalham interativamente na degradação da matéria orgânica complexa.

3.2.1 Digestão anaeróbia termofílico

Digestão anaeróbia termofílica de vinhaça atinge eficiências de tratamento e rendimento de metano similar ao tratamento mesofílico ($< 42^{\circ}\text{C}$), mas com o dobro de carga orgânica em alguns casos (WILKIE et al., 2000). Um aumento da temperatura do processo, em geral, tem um efeito positivo na taxa metabólica dos microrganismo, em comparação com a digestão mesófilos. A digestão anaeróbia termófila tem benefícios adicionais, tais como um elevado grau de estabilização de resíduos (CHEN et al., 2007). O sistema operado em condições termofílicas viabiliza o tratamento, já que são necessários reatores menores, não há necessidade de

aquecimento a velocidade de reação e a produção de metano são maiores em temperaturas maiores. (VAZOLLER, 1997; WILKIE et al., 2000; ZABRANSKÁ, et al., 2002)

Também tem sido demonstrado que a digestão anaeróbia quando operada em temperaturas termofílicas, resulta na rápida degradação do material orgânico, que conduz a um menor tempo de detenção hidráulica e maior taxa carga orgânica aplicada e redução de DQO (VLISILIS et al., 1993).

O tratamento anaeróbio termofílico vem sendo estudado desde o início o século passado, principalmente para resíduos sólidos e chorumes (VAN LIER, 1995).

Três importantes aspectos no tratamento de águas residuárias são influenciados pela temperatura: termodinâmica, solubilidade de gases e compostos e na viscosidade dos líquidos (VAN LIER, 1995).

A solubilidade de compostos gasosos decresce com a elevação da temperatura, o que implica que gases como NH_3 , H_2S e H_2 , que têm efeito negativo ou até mesmo tóxico no processo de digestão, volatiliza-se mais facilmente do sistema. Adicionalmente, em condições termofílicas, o pH tende a ser mais elevado devido à solubilidade mais baixa de CO_2 (VAN LIER, 1995 apud RIBAS e FORESTI, 2010).

As taxas de crescimento celular das bactérias termofílicas são, geralmente, mais altas do que suas mesofílicas homólogas (VAN LIER, 1995). As bactérias termofílicas possuem alta atividade metabólica e o crescimento bacteriano por mol de substrato é menor, o que resulta em baixa produção de lodo a ser descartado (ZINDER, 1986).

A perda de biomassa é outra desvantagem apontada pra o tratamento termofílico. Quando altas cargas orgânicas são aplicadas em reatores termofílicos, o desempenho do reator pode ser limitado devido à perda de biomassa causada pela grande produção de biogás. Esse problema poderia ser resolvido com a utilização de reatores compartimentados (VAN LIER, 1995) ou reatores em série.

3.2.2. Fatores que afetam o processo de digestão anaeróbia

No tratamento biológico de águas residuárias, tem influência nos ambientes intra e extracelular das bactérias. A temperatura atua como acelerador nos processos de conversão e também determina se uma reação pode ou não ser realizada por um microrganismo específico (VAN LIER, 1995).

A temperatura é um dos principais fatores que afetam a atividade metabólica de microrganismo e, portanto, a taxa de carga orgânica admissível.

KHEMKHAO et al., (2012), que avaliaram a adaptação de microrganismo de mesofílicos para termofílicos aumentando a temperatura progressivamente encontrou uma temperatura termofílica para a diversificação de bactérias hidrolíticas, acidogênicas e acetogênicas de 57 ° C. A esta temperatura, as populações de bactérias hidrolíticas, acidogênicas e acetogênicas foram as mais diversas, enquanto as populações de outras bactérias que não estão envolvidos na produção de metano foram menores.

A temperatura ideal para o crescimento celular das arqueas termofílicas *Methanosarcina* foi relatado para estar na faixa de 50 a 58°C, enquanto que para as arqueas termofílicas *Methanothrix* variou 60 a 65°C (VAN LIER et al., 1993).

De acordo com CHERNICHARO (1997), embora elevadas temperaturas sejam desejadas, talvez seja mais importante a manutenção de uma temperatura uniforme dentro do reator, uma vez que o processo anaeróbio é considerado muito sensível a mudanças bruscas de temperatura, podendo provocar desbalanceamento entre as duas maiores populações microbianas e como consequência falha do processo.

SOUZA et al., (1992), relataram uma operação bem sucedida numa planta piloto de escala industrial com reator UASB de 76 m³, e demonstraram a viabilidade da digestão anaeróbia termofílica (55 a 57°C) de vinhaça em reatores UASB. Conseguiram-se altas taxas de carregamento orgânico, de (25-30 Kg DQO/m³ de reator.dia). Os autores obtiveram alta conversão da matéria orgânica com 72% de eficiência na remoção de DQO e taxa de produção de biogás de 10 m³/m³ de reator.dia. Foram necessárias a adição de nutrientes e a correção do pH. Para a suplementação de nutrientes foram utilizados ureia e ácido fosfórico, adicionando a vinhaça 7,4 g N (kg DQO aplicada)⁻¹ e 1,7g P (kg DQO aplicada)⁻¹. Para correção do

pH foram adicionadas 4 g de NaOH (kg DQO aplicada)⁻¹.

RIBAS e FORESTI (2010) avaliaram a influência do bicarbonato de sódio (NaHCO_3) no desempenho do reator anaeróbio batelada sequencial com biomassa imobilizada tratando vinhaça a 55 e a 35°C. A remoção de DQO variou de 43 a 78% a 55°C e de 75 a 85% a 35°C. A suplementação de alcalinidade mostrou-se essencial para a estabilidade do processo, sendo requerida em menor quantidade a 35°C.

De acordo com VLISSILIS et al., (1993) a faixa de pH ideal para a produção de metano encontra-se na faixa de 7,0 a 7,5. Abaixo de pH 6,0 e acima de pH 8,0 pode ocorrer um declínio da produção de metano.

Para VAN HAANDEL & LETTINGA (1994) a taxa de digestão anaeróbia é máxima, quando o pH esta na faixa neutra, perto de pH 7,0. O pH no digestor automaticamente adquire um valor na faixa ótima, sem que haja necessidade de adição de um alcalinizante. Isto se deve a capacidade de tamponamento do sistema ácido/base mais importante no digestor: o sistema carbônico.

3.3. Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB)

O processo consiste de um fluxo ascendente de resíduos através de um leito de lodo denso e de elevada atividade. O perfil de sólidos no reator varia de muito denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximas ao fundo (leito de lodo), até um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo do reator (manta de lodo) (CHERNICHARO, 1997).

A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação (leito e manta de lodo), sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás. A configuração deste tipo de reator faz com que o esgoto entra pelo fundo e o efluente deixa o reator através de um decantador interno localizado na parte superior do reator. Um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizado abaixo do decantador, garante as condições ótimas para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem à câmara de digestão ao invés de serem arrastados para fora do sistema. Embora parte das partículas mais leves sejam perdidas juntamente com o efluente, o tempo médio de residência de sólidos no reator é mantido suficientemente elevado para manter o crescimento de uma massa densa de

microrganismo formadores de metano, apesar do reduzido tempo de detenção hidráulica (CHERNICHARO, 2007).

Um dos princípios fundamentais do processo é sua habilidade em desenvolver uma biomassa de elevada atividade. O segundo princípio fundamental do processo é a presença de um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizado na parte superior do reator. O principal objetivo deste dispositivo é a separação de gases contidos na mistura líquida, de tal forma que uma zona propícia à sedimentação seja criada no extremo superior do reator.

Tem sido relatado que a operação em reatores anaeróbios termofílicos tem algumas vantagens sobre a operação em reatores anaeróbios mesófilos, por exemplo, como maiores taxas de degradação de substrato e produção de biogás (KEMKHAO et al., 2012). Como os diferentes tipos de reatores são usados e diferentes temperaturas do processo são aplicadas, a comparação dos resultados dos diferentes estudos é difícil. As diferenças na estabilidade pode por vezes ser atribuída a condições operacionais ao invés das características do processo de termofílico (VAN LIER, 1995).

De acordo com VAN LIER, (1995), a susceptibilidade da temperatura do lodo termofílico, cultivados sob diferentes condições, possuem uma alta sensibilidade às mudanças de temperatura, quando o lodo é adaptado por um período relativamente curto a temperaturas elevadas. Este também é encontrada durante a partida de reatores termofílicos se o lodo metanogênico é transferido de reatores mesófilos para condições termofílicas. No entanto, se o aumento da temperatura do processo é feita de forma gradual a estabilidade da metanogênese é muito maior.

A atividade metanogênica da vinhaça é maior a 55°C. A produção geral de metano a partir da vinhaça pode ser realizada por reações consecutivas de vários grupos de bactérias anaeróbias termofílicas que podem ter diferentes temperaturas ótimas. A temperatura ótima de produção de metano a partir da vinhaça é diferente dos demais biogás H_2/CO_2 a partir de acetato, sugerindo que o passo limitante da velocidade de degradação geral da vinhaça não consistem na metanogênese, mas na degradação de produtos intermediário como o propionato. VAN LIER et al., (1993) constatou que a temperatura ótima para a conversão do propionato em grânulos termofílicos foi 55 a 60°C.

Os reatores USAB tem sido um processo utilizado com sucesso para o tratamento de vários tipos de águas residuais.

KAPARAJU et al., (2010) avaliou um reator UASB no tratamento da vinhaça sob condições de temperatura termofílica com tempo de detenção hidráulico (TDH) de 2 dias. Os resultados indicaram que a COV influenciou a produção de metano. Os valores de produção de metano foram de até $0,155 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO}_{\text{removida}})^{-1}$ obtidos com COV de $17,1 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$. O aumento da COV para $41,2 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$ resultou em baixos rendimentos de metano. Os resultados indicaram que a digestão anaeróbia termofílica da vinhaça em reatores UASB, para a produção de metano, é viável apenas para COV aplicadas de até $17,1 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$.

Para aplicações em escala real é de extrema importância que o sistema de tratamento possa tolerar variações de temperatura moderada. Portanto, reatores de leito de lodo oferecem boas perspectivas para a aplicação da tecnologia termofílica de tratamento das águas residuárias.

VIANA (2006) avaliou o desempenho de um reator UASB, em escala de laboratório, no tratamento de vinhaça, em temperatura na faixa termofílica. A operação do reator sob condições termofílicas, submetido ao aumento gradual de carga orgânica, atingiu o máximo de $6,5 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$. Foi constatado a produção excessiva de ácidos voláteis totais (AVT), que atingiram concentrações de ordem de 1.200 mg L^{-1} de ácido acético. A aplicação de altas cargas orgânicas volumétricas (COV) provocava o aumento da concentração de AVT e da toxicidade ao meio. Devido a isto o valor de COV foi menor do que o encontrado na literatura, tendo como padrão os processos termofílicos. As eficiências máximas de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$, de 92%, foram observadas durante o processo de adaptação do lodo, com COV de $1,20 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$.

RIBAS e FORESTI (2010) avaliaram um reator anaeróbio operado em batelada (ASBBR) em escala de bancada, com volume de 7,2 L, sob condição termofílica e mesofílica tratando vinhaça oriunda do processamento da cana-de-açúcar para a produção de etanol. Os valores obtidos de pH no efluente do reator termofílico variaram de 8,2 a 8,5 e do mesofílico mantiveram-se entre 7,0 e 8,0.

TAHTI et al., (2013) operando um reator em dois estágios para produção de hidrogênio e de metano em duas fases em condições de temperatura extrema

termofílicas (70°C) obteve no reator de hidrogênio, operado com tempo de retenção hidráulica (TDH) de 5 horas e carga orgânica (COV) de 25,1 kg DQO/m³/d, o rendimento de hidrogênio foi de 0,73 mol / mol. O metano foi produzido na segunda fase do reator utilizando o efluente do reator de hidrogênio como substrato. O reator de metano foi operado com TDH de 13 h e COV de 7,8 kg DQO/m³/d, e obteve produção de metano foi de 117,5 ml / g DQO_{removida}. Estes resultados provam que o hidrogênio e o metano podem ser produzidos em temperaturas termofílicas extremas, mas como o experimento realizado pelos autores confirmaram, para a produção de metano a temperatura mais baixa seria mais eficiente.

DRIESSEN et al., (1994) descrevem o resultado de uma planta de reator UASB em escala real com volume de 1500 m³ instalada no Brasil em que após 6 a 8 meses foi possível atingir a granulação do lodo e aplicação de uma carga orgânica de 22 kg DQO/m³.d, com eficiência de remoção de DQO de 88%.

De acordo com estes resultados pode-se constatar que o tratamento termofílico da vinhaça é de grande interesse econômico nas usinas, devido ao fato deste resíduo já sair em temperaturas elevadas sem a necessidade de resfriamento, reduzindo a carga orgânica e produzindo um biogás, que uma vez purificado, tem um valor calórico semelhante ao do gás natural, com a vantagem de ser um combustível renovável e facilmente disponíveis (SZYMANSKI et al., 2010).

3.4 Aplicações dos produtos da biodigestão

A biodigestão anaeróbia da vinhaça resulta na formação de dois produtos: a vinhaça biodigerida e o biogás. A vinhaça biodigerida é posteriormente usado como fertilizante. Embora apresenta-se uma carga orgânica reduzida, que mantém as suas propriedades originais como fertilizante CHRISTOFOLETTI et al., (2013). Segundo ESPAÑA-GAMBOA et al., (2011), a vinhaça biodigerida pode ser usada na agricultura, sem o risco de poluentes do solo, de culturas ou água subterrânea.

Por outro lado, o biogás pode ser utilizado principalmente para a produção de energia, devido ao seu elevado teor de metano. CHRISTOFOLETTI et al., (2013)

Na indústria sucroalcooleira, as opções para o aproveitamento do biogás são as seguintes (GRANATO, 2003 apud SZYMANSKI, 2010):

a) Queimado, em sua totalidade, na caldeira para geração de vapor e acionamento da moagem da cana. Procedendo-se assim, cerca de 30 a 28% do bagaço atualmente queimado nas caldeiras pode ser destinado para outros fins.

b) Utilização da terça parte do biogás, após purificação e produção de gás metano em substituição aos combustíveis utilizados na agroindústria durante o período da safra e, o restante queimado nas caldeiras provocando uma sobra de 18% do bagaço.

c) Utilizar a totalidade do biogás para acionar uma turbina a gás, conjugada a um gerador elétrico. Este tipo de tecnologia produz 2,5 vezes o total de energia elétrica necessária em uma destilaria autônoma.

3.5 Melaço de cana-de-açúcar

O melaço é um líquido viscoso, de cor escura e é considerado um subproduto da etapa de centrifugação no processo de fabricação de açúcar. A composição do melaço de cana-de-açúcar é muito variável, pois depende de fatores agrícolas e industriais. Os principais componentes do melaço são a água, carboidratos, compostos de origem orgânica como os aminoácidos, ácidos carboxílicos, proteínas, vitaminas, fenóis e outros (Tabela 2).

O Melaço tem níveis muito altos de DBO, DQO, relação DQO / DBO, bem como alta concentração de potássio, fósforo e de sulfato. Além disso, o melaço de cana de açúcar contém compostos de baixo peso molecular, tais como o ácido láctico, glicerol, etanol e ácido acético (WILKIE et al., 2000).

Melaço de cana de açúcar também contém cerca de 2% de um pigmento castanho escuro chamado melanoidinas (KALAVATHI et al., 2001). Melanoidinas são polímeros de baixo peso molecular formadas como um dos produtos finais da reação de Maillard, que é uma reação de acastanhamento não enzimática que resulta da reação de açúcares redutores e compostos amino (MARTINS & VAN BOEKEL, 2004).

Esta reação processa-se de forma eficaz a temperaturas superiores a 50°C e pH 4,0 à 7,0. A estrutura de melanoidinas ainda não é bem conhecido (RIVERO-

PERES et al, 2002). Apenas 6 a 7% de degradação das melanoidinas é alcançado no processo de tratamento de efluentes convencionais anaeróbio-aeróbio (GONZALEZ et al., 2000). Devido às suas propriedades antioxidantes, melanoidinas são tóxicos para muitos microrganismo envolvidos no tratamento de águas residuais (SIRIANUNTAPIBOON et al., 2004). Além de melanoidinas, o melaço contém outros corantes, tais como compostos fenólicos, caramelo e melanina. Os compostos fenólicos são mais pronunciadas em melaço de cana-de-açúcar, e a melanina é significativo em melaço de beterraba (GODSHALL, 1999).

O melaço contém açúcares redutores e parte de sacarose não cristalizada. É utilizado na fermentação para produção de etanol, como matéria-prima para fabricar cachaça, rum, fermentos biológicos e é usado largamente em rações animais (SILVA, 2008).

LI et al., (2010) avaliaram reator anaeróbio compartimentado para a produção de hidrogênio e metano, com o melaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono, e verificaram que foi possível gerar $13,2 \text{ MJ (L)}^{-1}$ a partir do melaço, enquanto na produção de etanol de melaço são gerados $9,0 \text{ MJ (L)}^{-1}$.

TABELA 2. Composição do melaço de cana de açúcar

COMPOSIÇÃO DO MELAÇO DE CANA DE AÇÚCAR	
Componentes	Teor
DQOtotal (mg/L)	160000,0
Concentração de sólidos – Brix (°B)	79,5
Sólidos totais (%)	75,0
Extrato livre de nitrogênio (%)	63,0
Açúcares totais (%)	46,0
Cinzas (%)	8,1
Proteínas (%)	3,0
Lipídios totais (%)	0,0
Fibras totais (%)	0,0
Minerais	
Potássio (%)	2,4
Cloro (%)	1,4
Cálcio (%)	0,8
Enxofre (%)	0,5
Sódio (%)	0,2
Fósforo (%)	0,08
Minerais traço	
Ferro (mg/kg)	249,0
Cobre (mg/kg)	36,0
Manganês (mg/kg)	35,0
Zinco (mg/kg)	13,0
Vitaminas	
Colina (mg/kg)	745,0
Ácido pantotênico (mg/kg)	21,0
Riboflavina (mg/kg)	1,80
Tiamina (mg/kg)	0,90
Biotina (mg/kg)	0,36

Fonte: Adaptado de Oliveira (2005).

4. REFERÊNCIAS

AHRING, B. K. Status on science and application of thermophilic anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 30, n. 12, p. 241-249, 1994.

NORMA CETESB P4.231. Vinhaça: **Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. São Paulo. 2006

CHERNICHARO C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: biodigestores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFGM, v.5, p. 246, 1997.

CHEN, Ye; CHENG, Jay J.; CREAMER, Kurt S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; FRANCISCO, A.; FONTANETTI, C. S. Biosolid soil application: toxicity tests under laboratory conditions. **Applied and Environmental Soil Science**, Nasr City, 2012.

CÓ JÚNIOR, C.; MARQUES, M. O.; TASSO JÚNIOR, L. C. Efeito residual de quatro aplicações anuais de lodo de esgoto e vinhaça na qualidade tecnológica da cana-de-açúcar. **Engenharia Agrícola**, Sorocaba, v. 28, n. 1, 196-203, 2008.

DRIESSEN, W.J.B.M.; TIELBAARD, M.H; VEREIJKEN, T.L.F.M. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. **Water Science and Technology**, London, V. 30, n. 12, p. 193–201, 1994.

ESPAÑA-GAMBOA, E., MIJANGOS-CORTES, J., BARAHONA-PEREZ, L., DOMINGUEZ-MALDONADO, J., HERNÁNDEZ-ZARATE, G., ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasse: characterization and treatments. **Waste Manage.** v.29, p. 1235–1250, 2011.

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. 82, 2012.

EIT. Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. **Rev. Brasília**, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2 ed. p.110, 2006

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária. 203 p., 2000.

GRANATO, E. F. Geração de energia através da biodigestão anaeróbia de vinhaça. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2003.

GODSHALL, M. A. Removal of colorants and polysaccharides and the quality of white sugar. In: **ASSOCIATION A.V.H. SYMPOSIUM**, v. 6, p.28-35, 1999.

GONZÁLEZ, T; TERRÓN, M. C.; YAGÜE, S.; ZAPICO, E.; GALLETTI, G. C.; GONZÁLEZ, A. E. Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry monitoring of fungal-biotreated distillery wastewater using *Trametes* sp. I-62 (CECT 20197). **Rapid communications in mass spectrometry**, Malden, v. 14, n. 15, p. 1417-1424, 2000

HARADA,H.; UEMURA, S.; CHEN, A. C.; JAYADEVAN, J. Anaerobic treatment of recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. **Bioresource Technology**, Barking, v. 55, n. 3, p. 215-221, 1996.

KALAVATHI, D.F., UMA, L., SUBRAMANIAN, G., 2001. Degradation and metabolization of the pigment- melanoidin in a distillery effluent by the marine cyanobacterium *Oscillatoria boryana* BDU 92181. **Enzyme and Microbial Technology** 29 (4–5), 246–251.

KAPARAJU P, SERRANO M, ANGELIDAKI I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Appl Energy** 2010;87:3779–83.

KHEMKHAO, M. NUNTAKUMJORN, B.; TECHKARNJANARARUK, S.; PHALAKORNKULE, C. UASB performance and microbial adaptation during a transition from mesophilic to thermophilic treatment of palm oil mill effluent, **Journal of Environmental Management**, London, v. 103, p. 74-82, 2012.

JUNQUEIRA, C. A. R., MOLINA JUNIOR, V. E., LOSSARDO, L. F., FELICIO, B. C., MOREIRA JUNIOR, O., FOSCHINI, R. C., MENDES, R. M., LORANDI, R. Identificação do potencial de contaminação de aquíferos livres por vinhaça na bacia do Ribeirão do Pântano, Descalvado (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo-SP, v.39, n.3, p.507- 518, 2009.

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

LI, J.; LI, B.; ZHU, G.; REN, N.; BO, L.; HE, J. Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen producing bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**. London, v. ,n. 32, p. 3274 – 3283, 2010.

MACHADO, Odair José; FREIRE, Flavio Bentes. TRATAMENTO DE VINHAÇA EM REATOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE E MANTA DE LODO (UASB). Olam: **Ciência & Tecnologia**, n. 2, 2009.

MADEJÓN, E.; LOPEZ, R.; MURILLO, J. M.; Cabrera, F. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a

Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 84, n.1, p.55-65, 2001

MARQUES, M. O. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. (Org.). **Atualização em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP, p. 369-375, 2006.

MARTINS, S.I.F.S., van BOEKEL, M.A.J.S.,. A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. **Food Chemistry**. v. 90 (1–2),p. 257–269, 2004

MORAES, BRUNA S. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense?. **Applied Energy**, v. 113, p. 825-835, 2013.

NASH, N.; ELBESHBISHY, E.; HAFEZ, H.; NAKHLA, G.; NAGGAR, H. E. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. **Bioresource Technology**, Essex, v. 111, p. 122-126, 2012.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: a alternativa energética**, São Paulo: Nobel, 94 p., 1986.

OLIVEIRA, M. R. **Avaliação estatística da produção de levana por *Zymomonas mobilis* ATCC 31821 utilizando fontes de carboidratos regionais e de baixo custo**. 100f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, 2005.

OMETTO, A. R. **Discussão sobre os fatores ambientais impactados pelo setor sucroalcooleiro e a certificação socioambiental**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

PINTO, C.P. Tecnologia de biodigestão anaeróbia de vinhaça e de desenvolvimento sustentável. 1999. 147 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

RAJESHWARI K.V., BALAKRISHNAN M., KANSAL A, LATA K. AND KISHORE V.V.N. STATE-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.4, p. 135–156, 2000.

RIBAS, Maria Magdalena Ferreira et al. Microbial succession within an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating cane vinasse at 55°C. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 4, p. 1027-1036, 2009.

RIBAS, M. M.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio

de Janeiro, v. 15, n.3, p.275-282, 2010.

RIVERO-PEREZ, M.D., PEREZ-MAGARIN O, S., JOSE , M.L., 2002. **Role of melanoidins in sweet wines**. *Analytica Chimica Acta* 458 (1), 169–175.

SIQUEIRA, L. M.. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos. 130 p. 2008.

SILVA M., GRIEBELER NP, BORGES L.C. Use of stillage and its impact on soil properties and groundwater. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental** n.11, p108-114, 2007.

SILVA. C. E. V. **Produção enzimática de frutooligossacarídeos (FOS) por leveduras a partir do melaço de cana-de-açúcar**. 2008. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

SIRIANUNTAPIBOON, S., ZOHSALAM, P., OHMOMO, S. Decolorization of molasses wastewater by *Citeromyces* sp. WR-43-6. **Process Biochemistry**. v.39, p. 917–924, 2004.

SOUZA, M. E.; FUZARO, G. & POLEGATO, A. R. Thermopile Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. **Water Science and Technology**, vol. 25 n.º7, p.p.212-223, 1992.

SZYMANSKI, M.S.E., BALBINOT, R., SCHIRMER, W.N. Biodigestão anaeróbica da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso. **Semina Ciênc. Agrár.** v. 31, p. 901–912. 2010

TÄHTI, HANNE; KAPARAJU, PRASAD; RINTALA, JUKKA. Hydrogen and methane production in extreme thermophilic conditions in two-stage (upflow anaerobic sludge bed) UASB reactor system. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2013.

UNICA (2013). **UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE. AÇÚCAR**. Relatório final da safra 2012/2013, Brasil, 2013. Disponível em <<http://www.unicadata.com.br>> Acesso em: 01 jun. 2013.

VACCARI, G.; TAMBURINI, E.; SGUALDINO, G.; URBANIEC, K. KLEMES, J. Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 13, n. 5, p. 499-507, 2005.

VAN LIER, Jules B. et al. Effects of acetate, propionate, and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures. **Applied and environmental microbiology**, v. 59, n. 4, p. 1003-1011, 1993.

VAN LIER, J. B. & LETTINGA, G. Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design. In **Anaerobic Processes for Bioenergy and Environment**, *Proc. Int. Meeting Copenhagen*, p. 25-27, 1995.

VAN LIER, J. Thermophilic anaerobic wastewater treatment: Temperature aspects and process stability. Tese de doutorado, Agricultural University of Wageningen. Wageningen, The Netherlands, 1995.

VAN LIER J.B. Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design. **Antonie Van Leeuwenhoek**; v. 69, p.1-14, 1996

VAZOLLER, R. F. Microbial aspects of thermophilic anaerobic biodigestion of vinasse. In: **Proceedings of ISME**, v. 7, p. 527-532, 1997.

VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa mesofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo da carga orgânica. 2006.** 88 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

VLISSIDIS A, ZOUBOULIS AI. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. **Bioresour Technol**, v. 43, p. 131–40, 1993.

ZÁBRANSKÁ, J. et al. The contribution of thermophilic anaerobic digestion to stable operation of wastewater sludge treatment. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 4-5, p. 447-453, 2002.

ZINDER, S. H. Thermophilic waste treatment systems. In *Thermophiles: General, Molecular and Applied Biology*, ed. T. D. Brock. **Wiley-Interscience**, New York, USA, pp. 257-77, 1986.

WIEGANT, W. M. & DE MAN, A. W. A. Granulation of biomass in thermophilic upflow anaerobic sludgeblanket reactors treating acidified wastewaters. **Biotechnol. Bioengng**, v.28, p.718-727, 1986

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**, Oxford, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.

CAPÍTULO 2 - PRODUÇÃO DE BIOMETANO EM REATORES UASB TERMOFÍLICO, EM DOIS ESTÁGIOS, COM VINHAÇA E MELAÇO

Aureo E. S. Junior

Departamento de Engenharia Rural, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal – SP, Fone: (02116) 3202-4431, aureo.santana@gmail.com

Eng^a Química Prof.^a Dra. Rose M. Duda

Faculdade de Tecnologia, FATEC, Jaboticabal – SP, roseduda@zipmail.com.br

Eng^o Agrônomo Prof. Dr. Roberto A. de Oliveira

Departamento de Engenharia Rural, FCAV/UNESP, Jaboticabal – SP, oliveira@fcav.unesp.br

RESUMO - Avaliou-se inicialmente a adaptação de inóculo mesofílico para a conversão anaeróbia termofílica da vinhaça de cana-de-açúcar, em dois reatores UASB instalados em série. Na entre-safra avaliou-se o uso do melaço de cana-de-açúcar e depois, a vinhaça para a produção de metano. Os reatores foram mantidos na temperatura controlada de 55°C e operados por 387 dias. As cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas no R1 foram crescentes de 0,15 a 12,50 g DQO_{total} (L d)⁻¹. As melhores eficiências de remoção de DQO_{total} e DQO_{diss} foram observadas com a aplicação de (COV) de 0,15 a 3,50 e 3,50 a 7,0 g DQO_{total} (L d)⁻¹, com a utilização da vinhaça como afluente, e foram de 55 e 51%, respectivamente, para o sistema (R1 + R2). Os maiores valores de produção volumétrica de metano, foram de 0,205 e 0,365 L CH₄ (L d)⁻¹ e ocorreram com a aplicação de (COV) de 7,5 a 12,5 e de 6,5 a 11,3 g DQO_{total} (L d)⁻¹ utilizando como afluente a vinhaça, no R1 e R2, respectivamente. Os resultados demonstraram a possibilidade de tratamento anaeróbio termofílico de vinhaça em reatores UASB, apresentando boa remoção de DQO e após a adaptação, aumento na produção volumétrica de metano e na porcentagem de metano presente neste biogás.

PALAVRAS - CHAVE: vinhaça, reatores anaeróbios em série, biogás, digestão anaeróbia.

PRODUCTION IN BIOMETHANE THERMOPHILIC UASB REACTORS IN TWO STAGES WITH VINASSE AND MOLASSES

ABSTRACT - An adaptation of mesophilic inoculum for thermophilic anaerobic conversion of vinasse from sugarcane, in two UASB reactors installed in series R1 and R2 was initially assessed. In the sugarcane off-season we evaluate the use of sugarcane molasses and again vinasse to produce methane. The reactors were maintained at the controlled temperature of 55 ° C and operated for 387 days. The organic loading rate (OLR) applied in R1 were increased from 0.15 to 12.50 g COD_{total} (L d)⁻¹. The best removal efficiencies of COD_{total} and COD_{diss} were observed with and applying (OLRs) from 0.15 to 3.50 and 3.50 to 7.0 g COD_{total} (L d)⁻¹, using a vinasse as influent and were 55 and 51%, respectively, for the system (R1 + R2). The higher values of volumetric methane production, were 0.205 and 0.350 L CH₄ (L d)⁻¹ and occurred with application of (OLRs) from 7.5 to 12.5 and 6.5 to 11.3 g COD_{total} (L d)⁻¹ using vinasse as influent on R1 and R2, respectively. The results demonstrated the possibility of thermophilic anaerobic treatment of vinasse in UASB reactors, with good removal of COD tirade after start up, increased volumetric methane production and methane percentage present in this biogas.

KEYWORDS : vinasse , anaerobic reactors in series , biogas , anaerobic digestion .

INTRODUÇÃO

A agroindústria sucroalcooleira gera subprodutos e resíduos provenientes do processamento industrial da cana-de-açúcar, em quantidades que se correlacionam diretamente com seu porte. Destacam-se, entre os subprodutos e os resíduos, a água de lavagem da cana, as cinzas de caldeira, a torta de filtro e a vinhaça.

O etanol de cana-de-açúcar é o principal biocombustível produzido no Brasil e a produção da safra Brasileira 2012/2013 foi de 23.209 milhões de etanol (UNICA, 2013). Para cada litro de etanol são produzidos de 12 a 18 litros de vinhaça, e estes volumes variam de acordo com a matéria-prima, equipamentos e diferentes processos de industrialização (RIBAS et al., 2009). Novas unidades de produção estão reduzindo estes volumes, produzindo entre 10 a 12 litros de vinhaça por litro de etanol (MACHADO et al., 2009).

A vinhaça é o subproduto da fabricação do etanol, sendo composta de aproximadamente 97% de água. A fração sólida é constituída principalmente de matéria orgânica e elementos minerais. O potássio (K) representa cerca de 20% dos elementos minerais presentes e constitui o elemento limitante para a definição da dose a ser aplicada de vinhaça nos solos (MARQUES, 2006). A vinhaça possui elevada carga orgânica, entre 25 e 65 g L⁻¹, em termos de demanda química de oxigênio (DQO), pH próximo de 4,0; além de temperaturas variáveis na faixa de 80°C a 90°C, que podem ser extremamente prejudiciais aos solos e aos corpos de água, quando utilizada incorretamente. O estudo da viabilidade técnica e econômica de tecnologias de tratamento disponíveis é de grande importância, dado o volume de vinhaça produzido (MACHADO et al., 2009).

Os processos biológicos, principalmente os anaeróbios, têm sido amplamente aplicados no tratamento de esgoto sanitário e de efluentes industriais com bons resultados. São comuns os estudos de sistemas integrados de tratamento, com duas ou mais unidades. Dentre as configurações anaeróbias mais utilizadas no tratamento

da vinhaça, destacam-se os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) (SOUZA et al., 1992; HARADA et al., 1996).

Desenvolvido na Holanda, os reatores UASB (upflow anaerobic sludge blanket digestion) são indicados para o tratamento de efluentes com teor de sólidos de até 2% CORTEZ et al., (2007). Os reatores UASB são sistemas muito compactos, necessitando de volume reduzido devido à sua elevada concentração de biomassa.

De modo geral, a biodigestão anaeróbia da vinhaça apresenta como benefícios, menor consumo de energia, em relação a outros sistemas aeróbios; menor produção de lodo em virtude da menor produção de biomassa; possibilidade de aproveitamento do biogás gerado; redução da carga orgânica da vinhaça para sua aplicação no solo (CORTEZ et al., 2007). Como desvantagens, o mesmo autor cita o maior tempo de detenção hidráulica (TDH), em comparação com sistemas aeróbios e a produção de gases com odor desagradável e corrosivos.

A digestão anaeróbia pode converter uma parte significativa (> 50%) da COV em biogás, que pode ser utilizado como combustível (WILKIE, et al. 2000). O biogás, devido à elevada concentração de metano, tem aplicações na geração de energia. O poder calorífico do biogás se situa em torno de 5.000 a 7.000 kcal/(m)⁻³; entretanto, este potencial pode atingir 12.000 kcal/(m)⁻³ caso o CO₂ seja retirado da mistura (CORTEZ et al., 2007).

A partida de um reator anaeróbio termofílico é um processo relativamente delicado, constituindo-se na fase mais importante da operação do reator anaeróbio. A sistematização dos procedimentos operacionais é de grande importância nesta fase (CHERNICHARO, 2007). De acordo com VAN LIER (1993) *apud* RIBAS (2007) a partida do sistemas termofílicos utilizando lodo mesofílico é possível em virtude do aumento da temperatura que gradualmente seleciona os microrganismos termofílicos.

A digestão anaeróbia termofílica de vinhaça atinge eficiências de tratamento e rendimento de metano similar ao tratamento mesofílico, mas com o dobro de carga orgânica em alguns casos (WILKIE et al., 2000). O sistema operado em condições termofílicas viabiliza o tratamento, já que são necessários reatores menores, não há necessidade de aquecimento, a velocidade de reação e a produção de metano são

maiores em temperaturas termofílicas (VAZOLLER, 1997; WILKIE et al., 2000; KHEMKHAO et al., 2012).

A temperatura é um dos fatores mais importantes no tratamento biológico de águas residuárias, pois tem influência nos ambientes intra e extracelular dos microrganismos. A temperatura atua como acelerador nos processos de conversão e também determina se uma reação pode ou não ser realizada por um microrganismo específico (VAN LIER, 1995).

De acordo com VAZOLLER, (1997), a digestão anaeróbia termofílica da vinhaça apresenta uma série de vantagens em relação ao mesmo tratamento em condições mesofílicas, devido à características de geração da água residuária. A vinhaça já sai em temperaturas elevadas das indústrias (80 a 90°C), assim não se faz necessário o aquecimento. Além disso, a velocidade das reações bioquímicas para a produção de metano são significativamente altas em condições termofílicas. Segundo AHRING et al., (1994), a vinhaça pode ser aplicada a reatores anaeróbios termofílicos com cargas de até 30 g DQO (L d)⁻¹. De acordo com SOUZA et al., (1992), o lodo proveniente de reatores UASB operado em condições termofílicas não perde suas características durante o período de entre-safra, mesmo quando estocado a baixas temperaturas. No entanto, na prática com reatores em escala real tem sido observado dificuldade na retomada dos reatores no reinício da safra do ano seguinte.

No período da entre-safra também foi utilizado o melaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono nos reatores UASB para manter a produção de biogás e a atividade do lodo anaeróbio. Segundo LI et al., (2010), em estudos preliminares, a utilização de reatores anaeróbios em dois estágios para a produção de hidrogênio e metano, utilizando o melaço de cana-açúcar como fonte de carbono, pode gerar 13,2 MJ L⁻¹ melaço, enquanto a produção de etanol gera 9,0 MJ L⁻¹ melaço.

Neste trabalho avaliou-se a partida e o desempenho de dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB), em escala piloto para o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar, sob condições termofílicas, durante o período da safra utilizando vinhaça de cana-de-açúcar e na entre-safra, utilizando o melaço de cana-de-açúcar como substrato, com intuito de manter a produção de biogás.

MATERIAL E MÉTODOS

Instalação experimental

A unidade experimental foi constituída por dois reatores UASB, instalados em série, com volumes de 13,7 e 10,6 L para o primeiro e segundo reatores, respectivamente, caixa armazenadora de afluente, bomba diafragma, selos hidráulicos e gasômetros, conforme ilustrado na Figura 1. Os reatores UASB foram construídos com tubo rígido de policloreto de vinila (PVC). Para manter a temperatura desejada os reatores foram mantidos em cabine com sistema de aquecimento com temperatura controlada de 55°C.

Os reatores R1 e R2 possuíam cinco e quatro pontos de coleta de lodo, respectivamente. No R1 foram denominados P1, P2, P3, P4, e P5, distribuídos ao longo da altura do reator, as quais eram de 64, 45, 29, 9 e 0 cm da base do reator. No R2 os pontos de coleta de lodo, P1, P2, P3 e P4 eram localizados a 44, 29, 9 e 0 cm da base do reator.

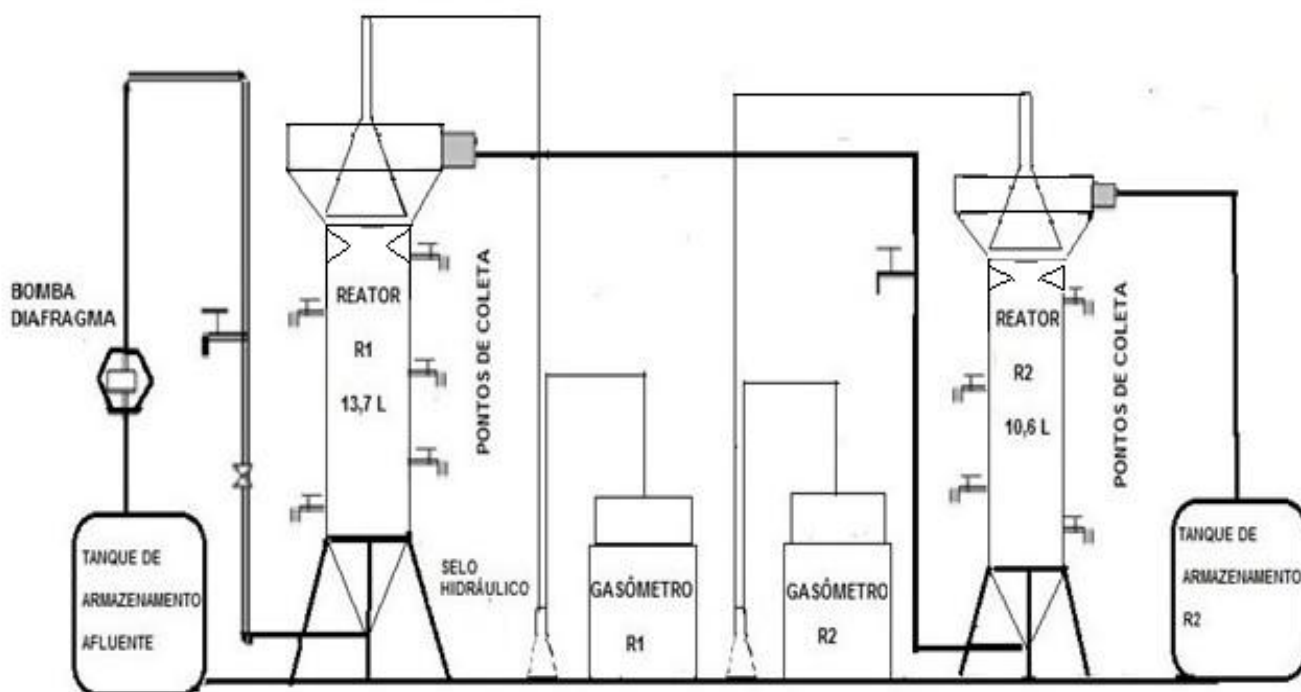


FIGURA 1. Representação esquemática do sistema de tratamento anaeróbico com os reatores UASB, em série.

O afluente utilizado para a alimentação dos reatores UASB foi a vinhaça *in natura* de uma Usina Sucroenergética da Região de Ribeirão Preto - SP, coletada

semanalmente, de abril a dezembro de 2012, e de abril a setembro de 2013. A vinhaça foi obtida após as colunas de destilação do vinho e mantida resfriada. Como a vinhaça *in natura* possuía demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) de aproximadamente 45.000 mg L^{-1} , para obtenção das COV aplicadas foi necessário diluir a vinhaça, inicialmente com água e depois com o efluente do reator UASB (R2). As cargas orgânicas volumétricas (COV) foram calculadas dividindo-se a demanda química de oxigênio (DQO_{total}) afluyente pelo tempo de detenção hidráulica do reator (TDH).

Os valores médios do pH da vinhaça *in natura* foram de 4,5. Portanto, houve necessidade de correção do pH da vinhaça para valores próximos a 7,0, adicionando-se nos primeiros 107 dias de operação, hidróxido de sódio (NaOH) 12 mol L^{-1} (Figura 2). Após este período, utilizou-se a diluição da vinhaça com o efluente do R2 e, conseqüentemente, houve aproveitamento da alcalinidade de bicarbonato (HCO_3) gerada nos reatores para a correção do pH e suprimiu-se a utilização de NaOH.

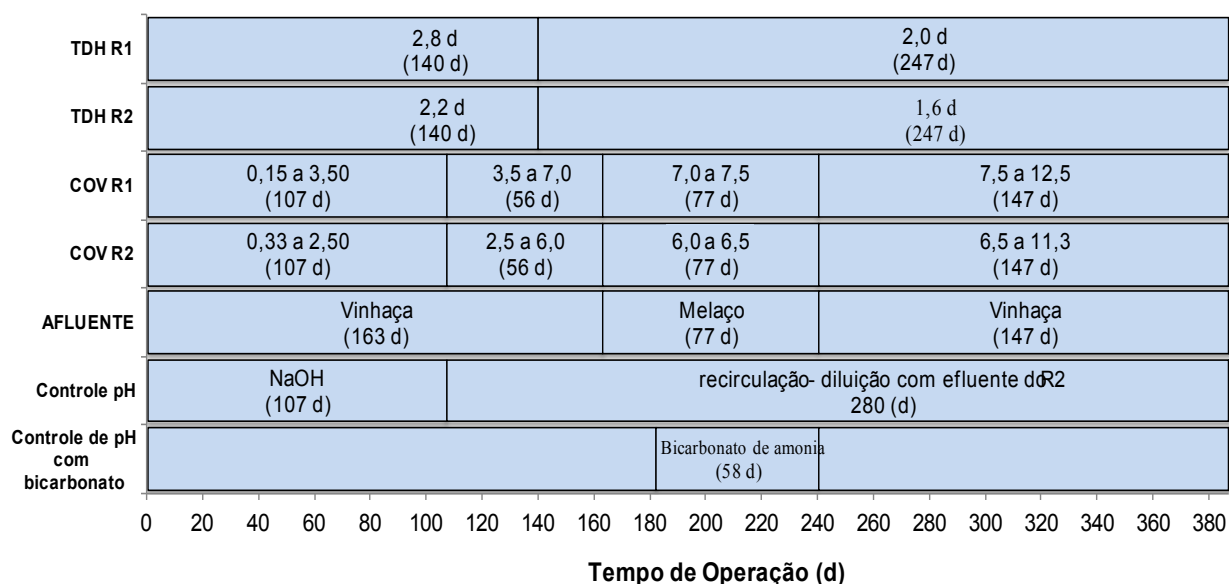


FIGURA 2. Diagrama esquemático com as condições operacionais de tempo de detenção hidráulica (TDH) em dias, carga orgânica volumétrica (COV em $\text{g DQO}_{total} (\text{L d})^{-1}$), afluentes e controle de pH nos reatores UASB em dois estágios (R1 e R2).

As demandas químicas de oxigênio total (DQO), nitrogênio Kjeldahl (N_K) e fósforo total encontradas na vinhaça *in natura* foram de 45.000, 470 e 62 mg L^{-1} ,

respectivamente. Portanto, não atenderam a quantidade mínima recomendada de $DQO:N:P = 350:5:1$ para o adequado desenvolvimento microbiano (SINGH et al., 1999). Para a suplementação de fósforo e nitrogênio, foram adicionadas à vinhaça o di-hidrogenofosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e a uréia (CH_4N_2O), conforme recomendado por SOUZA et al., (1992).

No período da entre-safra o afluente utilizado para alimentação do reator UASB foi o melaço de cana-de-açúcar diluído com efluente do R2. Para obter-se uma solução com DQO próxima à obtida com a vinhaça e também foi suplementado o nitrogênio, fósforo e alcalinidade utilizando - se as relações de $DQO:N:P = 350:5:1$ e a relação HCO_3^-/DQO de 0,2; recomendadas por (CHERNICARO, 2007). A utilização do melaço teve início após 168 dias de operação e após 14 dias com este efluente observou-se a queda de pH e diminuição da alcalinidade dos efluentes no R1 e R2. Para a correção do pH próximo de 7,0 com suplementação da alcalinidade foi utilizado o bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) durante 64 dias, a partir do aumento da alcalinidade do sistema e suprimiu-se a necessidade da utilização deste alcalinizante.

Lodo de inóculo

O lodo utilizado como inóculo foi proveniente de reatores UASB, mesofílico tratando águas residuárias de suinocultura, com valores de sólidos totais (ST) de $45,6 \text{ g L}^{-1}$ e de sólidos voláteis (SV) de $30,4 \text{ g L}^{-1}$. O volume de lodo utilizado foi suficiente para preencher 30% do volume de cada reator (R1 e R2).

Exames e determinações

Na Tabela 3, estão apresentados os exames físicos e as determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos que foram efetuadas nas amostras coletadas, a frequência de realização e as fontes das metodologias utilizadas.

TABELA 3. Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.

EXAMES E DETERMINAÇÕES	FREQUÊNCIA	REFERÊNCIAS
Afluentes e efluentes		
pH	Duas vezes\ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500 H ⁺ B)
Demanda química de oxigênio total (DQO _{total}); DQO das frações dissolvida (DQO _{diss.}) e de sólidos suspensos (DQO _{ss}).	Duas vezes\ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Método: 5220 – B); (16).
Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI)	Duas vezes\ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), JENKINS et al. (1983)
Sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF)	Duas vezes\ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Métodos: 2540 - C e 2540 – E)
Ácidos voláteis totais (AVT)	Duas vezes\ semana	DILALLO & ALBERTSON (1961)
Ácidos graxos voláteis (AGV) e Álcoois	Duas vezes	PEIXOTO (2011)
Lodo		
Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)	Quinzenalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método 2540 – B e 2540 – E)
Biogás		
Produção	Diariamente	SANTANA & OLIVEIRA (2005) (Método: Gasômetros)
Composição	Semanal	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: cromatografia gasosa)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de pH do afluente para o sistema de tratamento nos primeiros 107 dias foram corrigidos com uma solução de NaOH para valores entre de 6,5 a 7,0 (Figura 3). Após este período iniciou-se a diluição com efluente do R2 e os valores de pH do afluente foram similares, variando de 6,8 a 7,1, durante 61 dias. Durante a entre-safra, o sistema foi alimentado com melaço diluído com o efluente do R2. Verificou-se a redução do pH para valores médios de 5,8 e 6,4, respectivamente, no R1 e R2. Portanto, houve necessidade de correção do pH, e foi utilizado o bicarbonato de amônio, e com isso no afluente os valores médios de pH foram próximos de 7,0. Houve a recuperação da alcalinidade e consequentemente do pH do sistema e também fornecimento de nitrogênio. O NH_4HCO_3 garantiu a capacidade tampão do sistema, com vantagens sobre outros alcalinizantes por ser bastante solúvel, de fácil manipulação e evitando problemas de vácuo no sistema, como pode ocorrer com o NaOH que, ao reagir com CO_2 do meio, provoca

diminuição da pressão interna nos reatores (TORRES - LOZADA et al., 2005). Após a entre-safra, a alimentação dos reatores retornou com a vinhaça, mantendo-se a diluição com o efluente do R2, quando se verificou o aumento do pH para 7,2 e 7,8, respectivamente no R1 e R2 (Figura 3) e suprimiu-se o uso do NH_4HCO_3 .

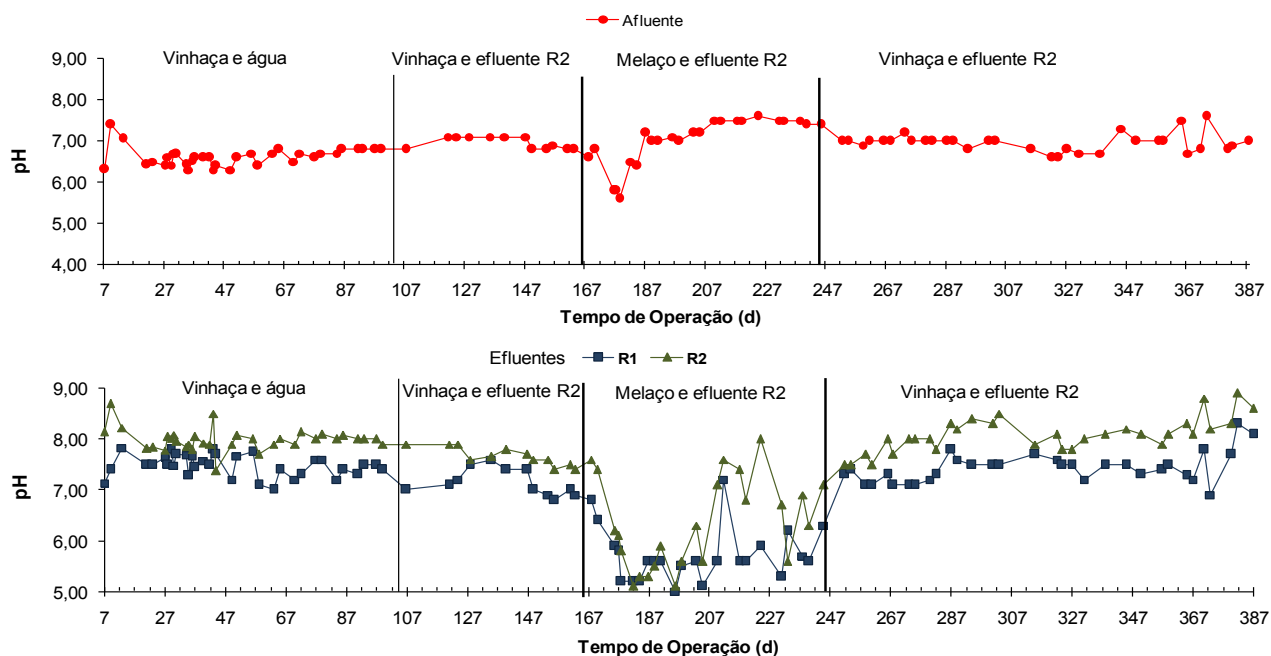


FIGURA 3. Valores de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça, e melaço de cana-de-açúcar

De acordo com SONG et al., (2004) o pH é resultado dos valores de alcalinidade da digestão anaeróbia termofílica, que é gerada a partir da degradação de compostos orgânicos, redução de sulfato e liberação de ortofosfato. Mesmo operando o reator com pH maior que o recomendado para microrganismos anaeróbios (entre 6,8 e 7,4), os mesmos autores não observaram efeito negativo na eficiência do sistema. PAULO et al. (2003) citaram que a faixa ótima de pH para o crescimento de arqueas metanogênicas termofílicas situa-se entre 6,5 e 8,0 e de bactérias homoacetogênicas, entre 5,8 e 7,0.

Os valores de alcalinidade parcial (AP), para os efluentes foram crescentes, com valores de 302 a 909 mg de carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) e 719 a 1256 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, nos reatores R1 e R2, respectivamente, com a vinhaça como afluente (Tabela 2).

TABELA 4. Alcalinidade total (AT) e parcial (AP), ácidos voláteis totais (AVT) nos afluentes e efluentes, e das relações AI/AP e AVT/AT nos efluentes obtidos nos reatores UASB (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.

COV no R1 (gDQO total (L d) ⁻¹)		0,15 a 3,50 Vinhaça	3,5 a 7,0 Vinhaça	7,0 a 7,5 Melaço	7,50 a 12,5 Vinhaça
AT (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	243	2354	2325	4350
	c.v	47	48	40	29
	Efluente (R1)	674	3282	1677	6565
	c.v	50	38	36	30
	Efluente (R2)	1020	3516	2106	8396
	c.v	42	30	34	34
AP (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	82	569	878	1544
	c.v	41	48	71	44
	Efluente (R1)	302	909	138	2268
	c.v	33	50	139	46
	Efluente (R2)	719	1256	348	4494
	c.v	45	30	93	42
AVT (mg L ⁻¹ de CH ₃ COOH)	Afluente	273	2580	1819	4271
	c.v	61	38	52	32
	Efluente (R1)	518	2924	2821	6371
	c.v	72	24	19	29
	Efluente (R2)	203	2600	2941	4922
	c.v	49	35	31	36
AI/AP	Efluente (R1)	1,2	2,9	2,7	3
	c.v	55	33	65	160
	Efluente (R2)	0,4	2,0	1,9	1,1
	c.v	31	44	108	65
AVT/AT	Efluente (R1)	0,5	0,9	1,9	1,0
	c.v	51	39	40	19
	Efluente (R2)	0,2	0,7	1,5	0,6
	c.v	46	53	41	30

COV – carga orgânica volumétrica; AI – alcalinidade intermediária; AP – alcalinidade parcial; AT – alcalinidade total; AVT- ácidos voláteis totais, C.V – coeficiente de variação.

No período de entre-safra da cana-de-açúcar, quando o sistema passou a ser alimentado com melaço verificou-se o decréscimo na alcalinidade parcial para 138 e 348 mg CaCO₃ L⁻¹ no R1 e R2, respectivamente. Após o período de entre-safra, com a utilização da vinhaça e mantendo-se a diluição com efluente do R2, verificou-se o aumento da alcalinidade total média para valores de 2268 e 4494 mg CaCO₃ L⁻¹, respectivamente no R1 e R2 (Figura 4).

A falta de alcalinidade influencia no desempenho total do reator anaeróbio. PAULO et al. (2003) avaliaram o efeito do pH e do bicarbonato na conversão anaeróbia de metanol sob condições termofílicas e verificaram que o bicarbonato contribuiu diretamente para a conversão do metanol em aproximadamente 50% do total de metano formado. A conversão dos 50% restantes dependeria da ocorrência da homoacetogênese que, no caso, estava restrita pela quantidade de bicarbonato disponível.

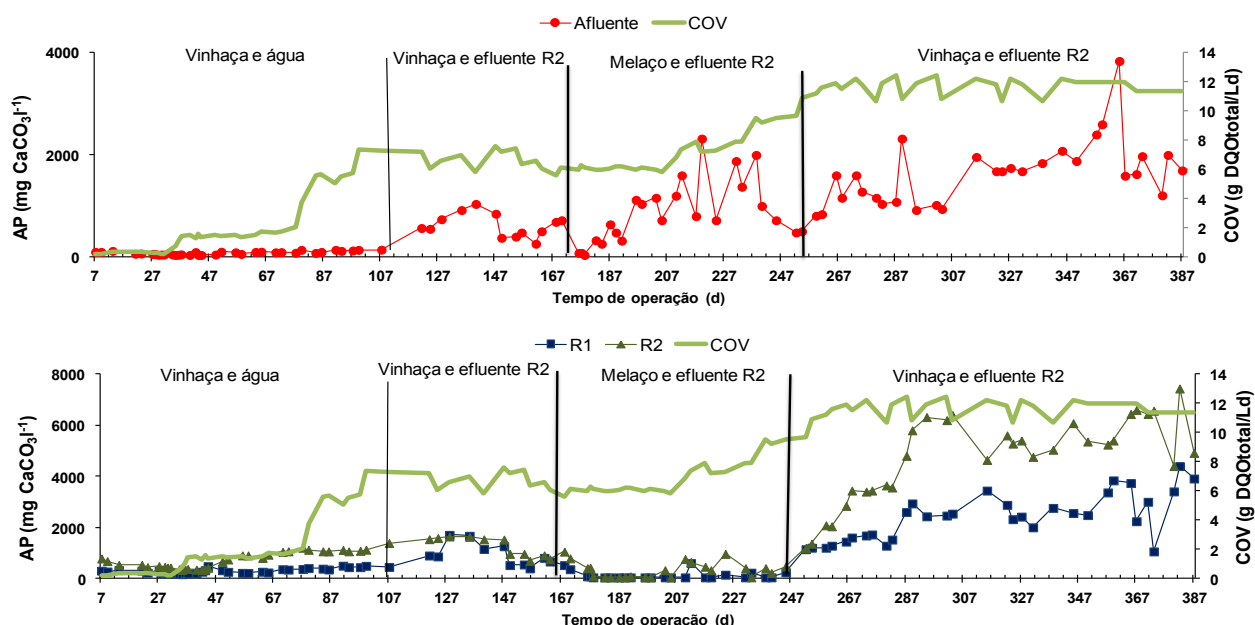


FIGURA 4. Concentração de alcalinidade parcial (AP) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.

Os valores médios da concentração de ácidos voláteis totais (AVT) nos afluentes foram crescentes até os 163 dias de operação (Tabela 2). Após, quando se iniciou a utilização do melaço como substrato e houve uma queda na concentração de AVT no afluente, nos efluentes do R1 e R2 as médias das concentrações de AVT foram crescentes com o aumento gradual da COV. Os maiores valores médios de concentrações de AVT foram de 6371 mg L⁻¹ e de 4922 mg L⁻¹ no R1 e R2 respectivamente com COV de 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ e afluente com vinhaça (Tabela 2). O acúmulo de AVT no tratamento da vinhaça também foi citado por SOUZA et al., (1992) e ESPINOSA et al., (1995). O acúmulo de AVT pode

ser uma resposta típica do reator à variações bruscas de COV que podem provocar queda acentuada do pH e consequentemente falência do processo (LEITÃO et al., 2006). Segundo MOTA et al., (2013) em seu estudo houve uma contínua acumulação de AGV no reator metanogênico, provavelmente porque a população de archaea metanogênicas não foi suficientemente enriquecido e aclimatadas. Mesmo com essas medidas de controle de pH do afluente, os valores médios da relação AI/AP nos efluentes foram altos. Após 163 dias de operação, com a COV de 7,0 g DQO (L d)⁻¹ utilizando melaço como afluente, esses valores ficaram muito acima dos valores indicados por (RIPLEY et al., 1986). A relação AI/AP é uma ferramenta rápida e de baixo custo, para utilização no monitoramento da digestão anaeróbia. Observaram-se que valores superiores a 0,3 na relação AI/AP indicavam distúrbios no processo de digestão (RIPLEY et al., 1986). Segundo FORESTI (1994), dependendo do caso, a estabilidade nos processos de digestão anaeróbia pode ocorrer para valores da relação AI/AP maiores que 0,3 (Tabela 2) o que ocorreu neste experimento, pois obtiveram-se remoções de DQO total de 40 a 50% com conversão à metano (Tabelas 4 e 6).

Os valores médios da relação AVT/AT foram 0,5 a 1,9 e de 0,2 a 1,5, no R1 e R2, respectivamente (Tabela 2), e aumentaram com o aumento da carga orgânica. De acordo com ZHAO & VIRARAGHAVAN, (2004) a relação AVT/AT acima de 0,8 pode inibir os microrganismos metanogênicos, de 0,3 a 0,4 indica sistema instável e entre 0,1 e 0,2 adequado. Portanto, as relações AVT/AT foram inferiores a 0,3 apenas no R2 com carga orgânica abaixo de 3,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹. Isto pode indicar instabilidade do sistema UASB (R1 e R2), mas não houve falência do reator, porque manteve-se a conversão de DQO à metano (Tabela 8).

No final da safra 2013 foi realizado a análise cromatográfica do afluente e efluente dos reatores para a determinação de ácidos orgânicos, alcoóis e acetonas. No dia 05/09/2013 foi observado no afluente 275, 1162, 663, 55, 69 e 132 mgL⁻¹ de etanol, ácido acético, ácido propionico, ácido butirico, ácido isovalérico e ácido copróico, respectivamente.

No dia 15/09/2013, foi observado no afluente concentrações inferiores de etanol, ácido propiônico, ácido isovalérico e ácido valérico com concentrações de 93,

225, 64 e 55 mgL⁻¹, respectivamente. E não foi observado ácido acético no afluente nesta semana, e o ácido capróico foi de 133 mg L⁻¹ (Tabela 5).

No dia 05/09/2013 foram observados aumentos na concentração de metanol e ácidos acético no efluente do R1 para valores de 36.224 e 2035 mgL⁻¹, respectivamente e ocorreu o consumo desses ácidos no R2.

No dia 15/09/2013 foi observado o aumento do ácido propiônico no R1 e R2 para valores de 1036 e 1316 mgL⁻¹, respectivamente.

LENS et al., (1996), avaliaram a degradação do propionato em um reator anaeróbio híbrido, tratando efluentes sintéticos, em temperaturas mesofílicas, alimentado com uma mistura de propionato e acetato, butirato e etanol, com carga orgânica volumétrica de 3,7 g DQO (L d)⁻¹. Os autores observaram que a remoção de etanol e do ácido acético são maiores do que a remoção de ácido propiônico. Isto indica que o ácido propiônico é um dos AGV que os microrganismo presentes no reator têm dificuldade em quebrar durante a digestão anaeróbia.

Tabela 5. Valores obtidos na análise dos álcoois e ácidos graxos voláteis de acordo com a data de coleta e efluente.

(mg/l)	Afluente	Efluente R1	Efluente R2	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Dias de operação	381	381	381	388	388	388
Acetona	0	0	-	0	0	0
Metanol	0	36224	14048	0	151	0
Etanol	275	1261	763	93	0	0
Isobutanol	0	0	0	0	0	0
n-Butanol	0	0	69	0	66	0
Ac. Acético	1162	2035	-	0	-	-
Ac. Propiônico	663	848	998	225	1036	1316
Ac. Isobutírico	-	-	-	-	-	8
Ac. Butírico	55	-	-	-	26	24
Ac. Isovalérico	69	57	85	64	95	174
Ac. Valérico	67	56	63	55	61	86
Ac. Crotônico	0	0	0	0	0	0
Ac. Capróico	132	129	132	133	152	163

ESPAÑA-GAMBOA et al., (2012), operando um reator UASB na temperatura de 35°C, obtiveram valores de etanol, ácido acético, ácidos propionicos e ácido butírico de 19901, 2697, 3009 e 0 mgL⁻¹, respectivamente, na vinhaça afluente que

possuía DQO de $125.000 \text{ mg L}^{-1}$. Os autores observaram remoções de 99, 88 e 24 % para o etanol, ácido acético e ácido propiônico, respectivamente no reator UASB.

Os valores médios de $\text{DQO}_{\text{total}}$, DQO_{diss} , SST e SSV no afluente durante o período inicial de alimentação com vinhaça foram de 3069 e 14334 mg L^{-1} , de 2127 e 12085 mg L^{-1} , de 121 e 630 mg L^{-1} e de 86 e 509 mg L^{-1} , respectivamente (Tabela 6). Houve remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ e DQO_{diss} no R1 e R2, com valores médios no efluente do R2 de 1324 e 7386 mg L^{-1} de $\text{DQO}_{\text{total}}$ e de 1021 e 6024 mg L^{-1} de DQO_{diss} , respectivamente (Tabela 6).

Durante o período da entre-safra com o melaço como afluente os valores médios de $\text{DQO}_{\text{total}}$, DQO_{diss} , SST e SSV do afluente foram similares, de 12590 , 9782 , 702 e 549 mg L^{-1} , respectivamente e diminuíram no R2 para 7160 , 5623 , 824 e 637 mg L^{-1} , respectivamente. Após o término da entre-safra e a retomada do uso da vinhaça como afluente os valores de $\text{DQO}_{\text{total}}$, DQO_{diss} , SST e SSV no afluente aumentaram para 21033 , 16054 , 2658 e 2058 mg L^{-1} e reduziram no efluente para valores de 10862 , 9002 , 1216 e 731 mg L^{-1} , respectivamente (Tabela 6).

As melhores eficiências de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ e DQO_{diss} foram observadas com a aplicação de COV de $0,15$ a $3,50$ e $3,5$ a $7,0 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, com a utilização da vinhaça como afluente, e foram de 55 e 51% , respectivamente, para o sistema (R1 + R2) (Tabela 7 e Figura 5). Quando foi utilizado o melaço como afluente os valores das eficiências de $\text{DQO}_{\text{total}}$ e DQO_{diss} diminuíram para 43 e 44% , respectivamente para o sistema (R1 + R2) (Figura 5). ROBLES-GONZÁLEZ (2011) tratando vinhaça em escala de laboratório com reator anaeróbio de leito fluidificado mesófilico com COV de $2,0$; $2,7$; $5,7$; $10,7$ e $30,4 \text{ DQO} (\text{L d})^{-1}$, obteve eficiência de remoção de DQO de $61,5$ a $84,8\%$. O autor também observou que os microrganismos metanogênicos começaram a deteriorar-se com a aplicação de COV de $30,4 \text{ g DQO} (\text{L d})^{-1}$, em virtude da diminuição da eficiência de remoção e da diminuição da produção de biogás.

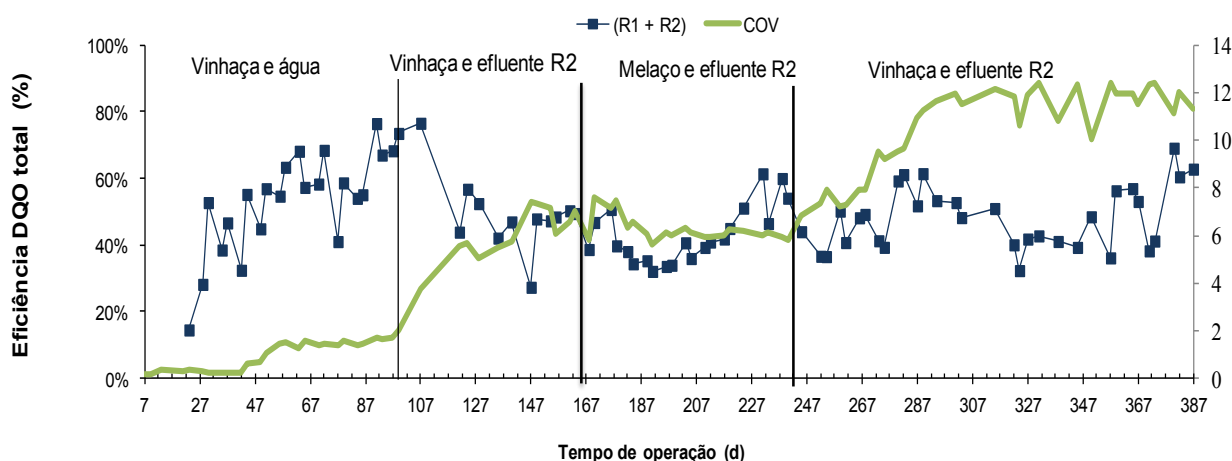


FIGURA 5. Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) e demanda química de oxigênio dissolvido (DQO_{diss}) no sistema (R1 + R2) em função das cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COV).

Tabela 6. Valores médios de DQO_{total} , DQO_{diss} , SST, SSV dos afluentes e efluentes obtidos durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.

COV no R1 (g DQO_{total} (L d) ⁻¹)		0,15 a 3,50	3,5 a 7,0	7,0 a 7,5	7,5 a 12,5
		Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça
DQO_{total} (mg L ⁻¹)	Afluente	3069	14334	12590	21033
	c.v	75	12	9	17
	Efluente (R1)	1585	9462	8724	12987
	c.v	72	18	15	18
	Efluente (R2)	1324	7386	7160	10862
	c.v	43	27	16	24
DQO_{diss} (mg L ⁻¹)	Afluente	2127	12085	9782	16054
	c.v	67	22	19	16
	Efluente (R1)	1153	7491	6658	10379
	c.v	67	25	17	20
	Efluente (R2)	1021	6024	5623	9002
	c.v	40	34	20	25
SST (mg L ⁻¹)	Afluente	121	630	702	2658
	c.v	59	25	44	71
	Efluente (R1)	157	729	879	1121
	c.v	54	32	26	34
	Efluente (R2)	144	427	824	1216
	c.v	56	20	28	52
SSV (mg L ⁻¹)	Afluente	86	509	549	2068
	c.v	63	34	44	81
	Efluente (R1)	114	394	629	746
	c.v	61	34	25	42
	Efluente (R2)	104	315	637	731
	c.v	59	35	31	50

COV- carga orgânica volumétrica; DQO_{total} – demanda química de oxigênio total; DQO_{diss} – demanda química de oxigênio dissolvida; SST – sólidos suspensos totais; SSV – sólidos suspensos voláteis.

RIBAS et al., (2009) avaliaram a eficiência de remoção de DQO da vinhaça em reatores operados nas condições termofílica e mesofílica, e concluíram que, de fato, as eficiências de remoção foram maiores e o tempo de adaptação do inóculo é menor quando o reator é operado na fase mesofílica. O mesmo autor mostra que tratando vinhaça em reator sequencial em batelada anaeróbio, com COV máxima alcançada no reator termofílico de $5,7 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, obtiveram 46% de eficiência média de remoção da DQO e no reator mesofílico, com COV de $36 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, obtiveram 79% de remoção da DQO. SOUZA et al, (1992) necessitaram de 120 dias de adaptação do lodo e as eficiências medias foram de 70% na remoção de DQO com cargas orgânicas de 25 a 30 g DQO $(\text{L d})^{-1}$.

TABELA 7. Valores médios e coeficientes de variação (c.v em %) da $\text{DQO}_{\text{total}}$ e DQO_{diss} do afluente e efluentes obtidos durante a operação dos reatores (UASB (R1 e R2)).

COV no R1 (g DQO total $(\text{L d})^{-1}$)		0,15 a 3,50	3,5 a 7,0	7,0 a 7,5	7,5 a 12,5
		Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça
Remoção de	R1	47	34	31	38
	c.v	25	16	28	24
	R2	23	25	18	17
	c.v	57	47	29	48
	R1 + R2	55	49	43	48
DQO _{total} (%)	c.v	28	23	20	19
	R1	47	38	33	35
	c.v	40	17	25	37
	R2	25	25	16	16
	c.v	70	44	42	51
DQO _{diss} (%)	R1 + R2	49	51	44	43
	c.v	41	22	21	31

COV- carga orgânica volumétrica; $\text{DQO}_{\text{total}}$ – demanda química de oxigênio total; DQO_{diss} – demanda química de oxigênio dissolvida;

Nos estudos realizados por ESPINOSA et al., (1995) em escala de laboratório com reator UASB tratando vinhaça de cana de açúcar com COV de $17,4 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, obtiveram baixa eficiência de remoção de DQO, de 44%. No entanto, com a suplementação do afluente com solução contendo ferro (Fe) (100 mg / L), níquel (Ni) (15 mg / L), cobalto (Co) (10 mg / L) e molibdênio (Mo) (0,2 mg / L) foi associada ao aumento significativo na eficiência de remoção de DQO (58%) e na produção de biogás (10,7 a 14,8 NL d^{-1}). A falta de suplementação com micronutrientes pode ter provocado as baixas eficiências de remoção, visto que as COV aplicadas foram altas. Além disso, a variação e a baixa eficiência de remoção de DQO obtida em

algumas das investigações pode ser por consequência da origem do material fermentado, do processo de destilação (HARADA et al., 1996), bem como devido à presença de alguns compostos orgânicos (compostos fenólicos) que foram relatados como tóxicos e recalcitrantes para os sistemas fermentativos metanogênicos (BORJA et al., 1993; BENITEZ et al., 2003; FIELD & LETTINGA, 1989).

As relações entre sólidos voláteis e totais (SV/ST) do lodo da parte inferior do reator até a região mediana dos reatores, foram maiores com COV entre 7,0 a 7,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e de 6,0 a 6,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R2 (Tabela 8).

TABELA 8. Relação SV/ST do lodo manta dos reatores UASB (R1 e R2) e valores das taxas de carregamento do lodo (TCL), para COV aplicadas durante a operação do R1 e R2.

		R1				R2			
COV		0,15 a 3,50	3,5 a 7,0	7,0 a 7,5	7,5 a 12,5	0,33 a 2,50	2,5 a 6,0	6,0 a 6,5	6,5 a 11,3
(g DQO _{total} (L d) ⁻¹)									
		Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça	Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça
Dias		(0 a 84)	(85 a 161)	(162 a 232)	(233 a 387)	(0 a 84)	(85 a 161)	(162 a 232)	(233 a 387)
P1	SV/ST	0,52	0,49	0,77	0,54	0,61	0,58	0,61	0,52
	c.v	33	25	5	9	18	7	12	22
P2	SV/ST	0,54	0,50	0,74	0,54	0,48	0,53	0,67	0,47
	c.v	18	19	9	8	26	28	6	10
P3	SV/ST	0,65	0,67	0,72	0,54	0,63	0,69	0,79	0,52
	c.v	18	16	5	44	1	1	5	14
P4	SV/ST	0,68	0,67	0,74	0,64	0,46	0,49	0,55	0,59
	c.v	20	7	0	23	5	1	23	11
P5	SV/ST	0,56	0,65	0,76	0,69	-	-	-	-
	c.v	10	13	2	25	-	-	-	-
TCL									
g DQO (g SV d) ⁻¹		0,05	0,40	0,63	0,47	0,05	0,29	0,46	0,44

SV – sólidos voláteis; ST – sólidos totais; COV – carga orgânica volumétrica; P1 – ponto 1 (superior); P2 – ponto 2; P3 – ponto 3; P4 – ponto 4; P5 – ponto 5 (inferior) conforme Figura 1.

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 375, (BRASIL, 2005), para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for inferior a 0,70. Assim, observa-se que o lodo foi estabilizado, principalmente nos pontos de coleta superiores, P1 e P2 em ambos os reatores. Portanto, o descarte de lodo, quando houver necessidade, deverá ser realizado a partir do P2, que possui a relação SV/ST inferior a 0,7 e está estável.

As taxas de carregamento no lodo (TCL) foram de 0,05 a 0,63 g DQO (g SV d)⁻¹ no R1 e de 0,05 a 0,46 g DQO (g SV d)⁻¹ no R2. De acordo com CHERNICHARO (2007), a TCL durante a partida de reatores anaeróbios deve ser de 0,05 a 0,15 g DQO (g SV d)⁻¹, dependendo do efluente tratado. As cargas devem ser aumentadas gradativamente em função da eficiência do sistema e podem atingir valores de até 2,0 g DQO (g SV d)⁻¹, valor que não foi atingido nesse trabalho, indicando que esse parâmetro não foi limitante para o desempenho dos reatores.

A produção volumétrica de metano foi crescente com o aumento da COV no R1 e R2 (Figura 6). Os maiores valores médios de produção volumétrica de metano, foram de 0,205 e 0,365 L CH₄ (L d)⁻¹ e ocorreram com a aplicação de COV de 7,5 a 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ e de 6,5 a 11,3 g DQO_{total} (L d)⁻¹ utilizando como afluente a vinhaça, no R1 e R2, respectivamente. Os maiores valores médios da produção específica de metano foram de 0,149 e 0,350 (L CH₄(g DQO removida))⁻¹ e ocorreram com a aplicação de COV na faixa de 0,15 a 3,50 g DQO_{total} (L d)⁻¹ e de 0,33 a 2,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹, utilizando como afluente vinhaça no R1 e R2, respectivamente. As maiores porcentagens de metano presente no biogás foram de 34 e 70% e ocorreram com aplicação de COV na faixa de 0,15 a 3,50 g DQO_{total} (L d)⁻¹ e de 6,5 a 11,3 g DQO_{total} (L d)⁻¹ utilizando como afluente a vinhaça, respectivamente, no R1 e R2, (Tabela 8).

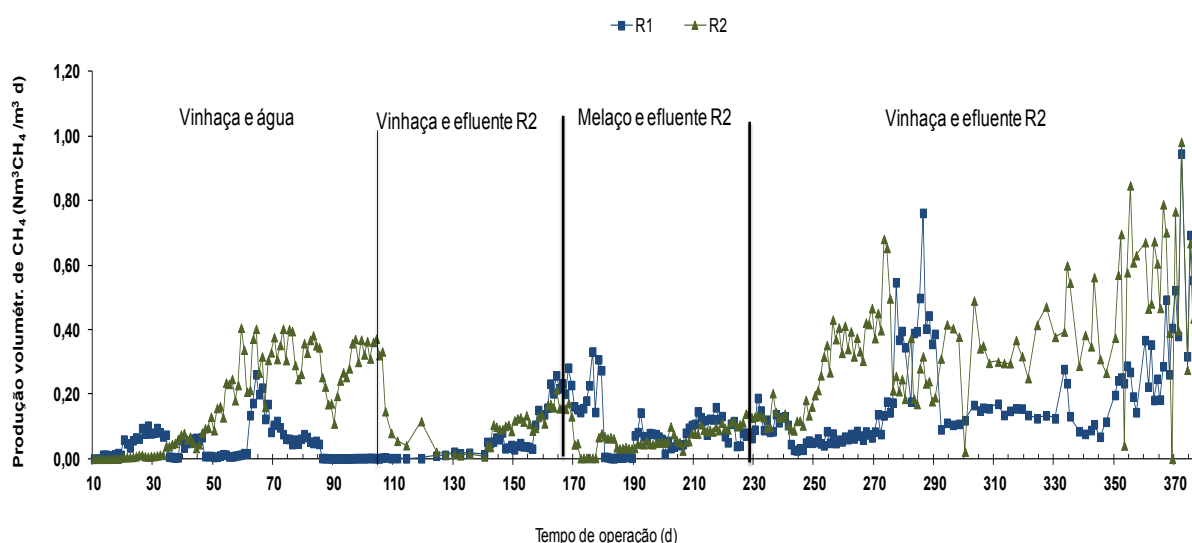


FIGURA 6. Produção volumétrica de metano durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2).

Segundo GROVER et al. (1999), a diminuição do TDH e aumento da COV resultam no aumento gradual da produção de biogás, em virtude da maior disponibilidade de substrato para ser convertido a biogás, e na queda no conteúdo de metano, como ocorreu nesse trabalho (Tabela 9). Isso que pode ser atribuído à baixa velocidade de crescimento das arqueias metanogênicas em relação à velocidade de produção de ácidos.

TABELA 9. Conteúdo de metano no biogás, para as cargas orgânicas aplicadas, durante a operação dos reatores.

Reator UASB		COV (g DQO _{total} (Ld) ⁻¹)	CH ₄ no biogás (%)		Produção Volumétrica (L CH ₄ (L d) ⁻¹)	Produção específica CH ₄ (L CH ₄ (g DQO removida) ⁻¹)		
			C.V			C.V	C.V	
R1	Vinhaça	0,15 a 3,50	34	92	0,043	121	0,149	149
	Vinhaça	3,5 a 7,0	22	55	0,042	79	0,018	77
	Melaço	7,0 a 7,5	29	60	0,109	72	0,056	79
	Vinhaça	7,5 a 12,5	32	62	0,205	89	0,050	69
R2	Vinhaça	0,33 a 2,50	68	46	0,176	80	0,350	172
	Vinhaça	2,5 a 6,0	39	47	0,079	56	0,060	149
	Melaço	6,0 a 6,5	56	36	0,082	58	0,090	50
	Vinhaça	6,5 a 11,3	70	26	0,365	52	0,301	89
(R1 + R2)	Vinhaça	0,15 a 3,50	-	-	0,102	71	0,290	94
	Vinhaça	3,5 a 7,0	-	-	0,058	56	0,032	51
	Melaço	7,0 a 7,5	-	-	0,097	56	0,062	50
	Vinhaça	7,5 a 12,5	-	-	0,275	55	0,093	36

HARADA et al., (1996) avaliaram o desempenho de um reator anaeróbio UASB termofílico a 55°C tratando vinhaça com COV de 28 g DQO (L d)⁻¹ e reduzindo o TDH, os autores obtiveram remoções de DQO relativamente baixos que ficaram entre 39 e 67%, e obtiveram um rendimento de metano na ordem de 0,12 (L CH₄(g DQO removida)⁻¹). SOUZA et al., (1992) utilizando um reator UASB em escala piloto, obtiveram eficiência de remoção de DQO de 71% e produção volumétrica de metano da ordem de 10 (L CH₄ (L d)⁻¹), e rendimento de metano de 0,37 (L CH₄(g DQO removida)⁻¹). No estudo realizado por DRIESSEN et al., (1994) operando um reator termofílico a 55°C com carga de 22 g DQO (L d)⁻¹ com TDH de 6 d, obtiveram eficiência de remoção de 88%, com rendimento de metano de 0,5 (L CH₄(g DQO removida)⁻¹). Neste trabalho foram obtidos produções volumétricas específicas de até

0,29 (L CH₄(g DQO_{removida})⁻¹), para o sistema R1 + R2 e COV de 0,15 a 3,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1.

CONCLUSÃO

Com a utilização da vinhaça como afluente, houve as melhores eficiências de remoção de DQO_{total} e DQO_{diss} e foram de 55% com cargas orgânicas de 0,15 a 3,50 g DQO_{total} (L d)⁻¹, no sistema (R1 + R2). Com o melaço, ocorreu queda no pH e diminuição da alcalinidade para o sistema, houve correção do pH com o bicarbonato de amônia e recuperação do sistema. Com o melaço como afluente, os valores das eficiências de DQO_{total} e DQO_{diss} diminuíram para 43% respectivamente para o sistema (R1 + R2). A produção volumétrica de metano foi crescente com o aumento da COV no R1 e R2. Os maiores valores médios de produção volumétrica de metano, foram de 0,365 L CH₄ (L d)⁻¹ no R2, utilizando como afluente a vinhaça. A utilização de reator UASB termofílico apresentou boa remoção de DQO. Houve dificuldade no início, mas após a adaptação do lodo, houve um aumento na produção volumétrica e de percentagem de metano no biogás.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo suporte com bolsa de estudos para o primeiro autor e auxílio financeiro para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

AHRING, B. K. Status on science and application of thermophilic anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, London, v. 30, n. 12, p. 241-249, 1994.

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

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

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

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. 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. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar, p. 58-63, 2005.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias**. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007.

CORTEZ, L. A. B.; SILVA, A.; LUCAS JUNIOR, J. de; JORDAN, R. A.; CASTRO, L. R. de. Biodigestão de efluentes. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. (Coord.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, Cap. 15, p. 493-529, 2007.

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

DRIESSEN, W.J.B.M.; TIELBAARD, M.H; VEREIJKEN, T.L.F.M. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. **Water Science and Technology**, London, V. 30, n. 12, p. 193–201, 1994.

ESPAÑA-GAMBOA, Elda I. et al. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 82, 2012.

ESPINOSA, A.; ROSAS, L.; ILANGOVA, K.; NOYOLA, A. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. **Water Science and Technology**, London, v. 32, n. 12, p. 121-129, 1995.

FIELD, J. A.; LETTINGA, G. The effect of oxidative coloration on the methanogenic toxicity and anaerobic biodegradability of phenols. **Biological Wastes**, Amsterdam, v. 29, n. 3, p. 161–179, 1989.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbio. In: MUXI, M. (Ed.). Tratamento anaeróbio. Montevideo: Universidade de la Republica, p. 97-110, 1994.

GOODWIN J, STUART JB: Anaerobic digestion of malt whisky distillery pot ale using upflow anaerobic sludge blanket reactors. **Bioresource Technol**, v. 49, p. 75–81, 1994.

GROVER, R.; MARWAHA, S. S.; KENNEDY, J. F. Studies on the use of an anaerobic baffled reactor for the continuous anaerobic digestion of pulp and paper mill black liquors. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 34, n. 6-7, p. 653-657, 1999.

HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A. C.; JAYADEVAN, J. Anaerobic treatment of recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 215-221, 1996.

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

KHEMKHAO, M.; NUNTAKUMJORN, B.; TECHKARNJANARUK, S.; PHALAKORNKULE, C. UASB performance and microbial adaptation during a transition from mesophilic to thermophilic treatment of palm oil mill effluent. **Journal of Environmental Management**, London, v. 103, n. 30 p. 74-82, 2012.

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

LENS P, O'FLAHERTY V, DIJKEMA C, COLLERAN E, STAMS A: Propionate degradation by mesophilic anaerobic sludge: degradation pathways and effects of other volatile fatty acids. **J Ferment Bioeng**, v. 82, p.387–391, 1996.

LI, J.; LI, B.; ZHU, G.; REN, N.; BO, L.; HE, J. Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen producing bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR). **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 32, n. 15, p. 3274-3283, 2010.

MACHADO, O. J.; FREIRE, F. B. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). Olam: **Ciência & Tecnologia**, Rio Claro, n. 2, p. 170, 2009. Número especial. Disponível em: <<http://www.cau.uem.br/cau/images/stories/2837-12792-1-PB.pdf>>. Acesso em: 24 jul 2013.

MARQUES, M. O. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. (Org.). **Atualização em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP, p. 369-375, 2006.

MOTA, Vera Tainá; SANTOS, Fábio S.; AMARAL, Míriam. Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance. **Bioresource technology**, v. 146, p. 494-503, 2013.

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

PEIXOTO, G. Sistema fermentativo de duas fases para a produção de hidrogênio e metano a partir do esgoto sanitário combinado com águas residuárias industriais. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, p. 214, São Carlos, 2011.

RIBAS, M. M. F.; CHINALIA, F. A.; POZZI, E.; FORESTI, E. Microbial succession within an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating cane vinasse at 55°C. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 52, n. 4, p. 1027-1036, 2009.

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

ROBLES-GONZALEZ, V. Integrated treatment of mezcal vinasses for depuration and discharge. 2011. Thesis (Doctoral) – Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Santo Tomas, Mexico, 2011.

SANTANA, AM de; OLIVEIRA, RA. 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.

SINGH, R. P.; KUMAR, S.; OJHA, C. S. P. Nutrient requirement for UASB process: a review. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 3, n. 1, p. 35-54, 1999.

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

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

TORRES-LOZADA, P. et al. Evaluación de diferentes alcalinizantes en el tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTION ANAEROBIA, 8., 2005, Punta del Este, Uruguay. Anais... Punta del Este: IWA, p. 571-575, 2005.

UNICA (2013). UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE. AÇÚCAR. Relatório final da safra 2012/2013, Brasil, 2013. Disponível em <<http://www.unicadata.com.br>> Acesso em: 01 jun. 2013.

VAN LIER, J. B. Thermophilic anaerobic wastewater treatment; temperature aspects and process stability. 1995. 181 p. Tese (Doutorado) - Wageningen University, Wageningen, 1995.

VAZOLLER, R. F. Microbial aspect of thermophilic anaerobic biodigestion of vinasse. An Introduction to Environmental Biotechnology, Novel Trends In **Biological Wastewater**, p. 527-532, 1997.

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**, Kidlington, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.

ZHAO, H. W.; VIRARAGHAVAN, T. Analysis of the performance of an anaerobic digestion system at the Rigna wastewater treatment plant. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 95, n. 3, p. 301-307, 2004

CAPÍTULO 3 - CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES PRESENTES NA VINHAÇA E MELAÇO AFLUENTES E BIODIGERIDOS EM REATORES UASB EM DOIS ESTÁGIOS

Aureo E. S. Junior

Departamento de Engenharia Rural, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal – SP, Fone: (02116) 3202-4431, aureo.santana@gmail.com

Eng^a Química Prof.^a Dra. Rose M. Duda

Faculdade de Tecnologia, FATEC, Jaboticabal – SP, roseduda@zipmail.com.br

Eng^o Agrônomo Prof. Dr. Roberto A. de Oliveira

Departamento de Engenharia Rural, FCAV/UNESP, Jaboticabal – SP, oliveira@fcav.unesp.br

RESUMO - Avaliaram-se as concentrações de nutrientes presente na vinhaça, em dois reatores UASB instalados em série. Na entre-safra, avaliou-se o uso do melaço de cana-de-açúcar e depois, novamente, a vinhaça. Os reatores foram mantidos na temperatura controlada de 55°C e operados por 387 dias. As cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas no R1 foram crescentes, de 0,15 a 12,50 g DQO_{total} (L d)⁻¹. Os valores de macro e micro nutrientes encontrados nos afluentes estão próximos aos valores obtidos nos efluentes, exceto o Fe e o Mn, indicando que a maioria dos micronutrientes presentes na vinhaça permanece no efluente. As concentrações de potássio (K) aumentaram com o aumento da carga orgânica e no efluente dos reatores R1 e R2 foram similares às do afluente. As concentrações médias de Ca, K, Mn, Na, Fe, Mg, Zn e Cu no efluente do R1 e R2 foram de 12,4, 134,7, 62,5, 963,2, 23,2, 17,4, 7,5 e de 0,8 mg L⁻¹ e de 12, 136, 61,3, 1037,1, 19,6, 16,6, 6,9 e de 0,6 mg L⁻¹, respectivamente.

PALAVRAS - CHAVE: entre-safra, nutrientes, reatores em série, melaço.

CONCENTRATION OF NUTRIENTS GIFTS IN THE VINASSE AND MOLASSES INFFLUENT AND BIODIGERIDA IN TWO STAGES UASB REACTORS

ABSTRACT - We evaluated the nutrients concentration present in the vinasse in two-stage UASB reactor. We used cane sugar molasses in the off-season and vinasse in the season. The reactors were maintained at the controlled temperature of 55 ° C and operated for 387 days. The organic loading rate (OLR) applied in R1 were increased from 0.15 to 12.50 g total COD (L d)⁻¹. The values of the macro and micronutrients in the influent were close to the values obtained in the effluente, Fe and Mn; indicating permanency of the most of present micronutrients in the vinasse effluent. Potassium concentrations (K) were similar in the affluent and effluent for both R1 and R2, despite increased concentration with the rising OLR. Mean concentrations of Ca, K, Mn, Na, Fe, Mg, Zn, and Cu were 12.4, 134.7, 62.5, 963.2, 23.2, 17.4, 7.5 for R1 and 0.8 mg L⁻¹ and 12 136 61.3 , 1037.1, 19.6, 16.6, 6.9 and 0.6 mg L⁻¹ for R2, respectively.

KEYWORDS: season, nutrients, series reactors, molasses.

INTRODUÇÃO

De maneira geral a vinhaça é composta de matéria orgânica e minerais, destacando-se o potássio e o cálcio (FERREIRA e MONTEIRO, 1986). Mas pode apresentar outras características importantes que causam impacto ambiental negativo, como as destacadas por Wilkie et al., (2000), que são: a cor, devido a formação de melanoidinas a partir da reação de Maillard entre açúcares e proteínas, caramelos de açúcares superaquecidos e furfurais de hidrólise ácida, a presença de metais pesados e poluentes orgânicos; compostos fenólicos oriundos da matéria-prima. A maioria destes compostos pode inibir a fermentação microbiana no rúmen de animais, assim como no tratamento biológico da vinhaça, quando presentes em elevadas concentrações.

Wilkie et al., (2000) citam que a produção e as características da vinhaça são altamente variáveis e dependem da natureza e da composição da matéria-prima utilizada e também do processo de produção de etanol, considerando-se a água utilizada para limpeza dos fermentadores, sistema usado no preparo do mosto, método e modo de condução de fermentação alcoólica, linhagem de levedura, tipo de destilador, maneira de destilação, etc. Também a água utilizada no resfriamento e na fervura pode ser descartada junto com a vinhaça, contribuindo para sua variabilidade.

A vinhaça é atualmente um dos maiores causadores de poluição ambiental por ser o efluente originado do processo de destilação, que apresenta grande potencial poluidor. A carga poluidora é sempre elevada, mas varia em função das características da usina e da eficiência do processo de produção. Esse efluente tem elevado quantidade de material orgânico, baixo pH e elevada temperatura. Apresenta ainda, grande quantidade de sais minerais, com destaque ao potássio (em torno de 5,0 g/l) (WILKIE et al., 2000).

Geralmente a vinhaça é disposta nos solos adjacentes as usinas como fertilizantes para aproveitamento dos minerais, mas deveria somente ser utilizada com essa finalidade após a matéria orgânica ter sido estabilizada, devido a sua forte ação redutora (MADEJON et al., 2001). Este fato se agrava quando há aplicação de

vinhaça no solo por longo período de tempo, por causar sobrecarga do despejo na mesma área. A poluição ambiental, neste caso, ocorre pelo excesso de sais, especialmente sais de potássio, e acúmulo de matéria orgânica, que apresenta risco de contaminação potencial para lençol freático e rios (SPRINGER & GOISSIS, 1988).

Quando depositada no solo, a vinhaça pode promover melhoria em sua fertilidade; todavia, quando usada para este fim, as quantidades não devem ultrapassar sua capacidade de retenção de íons, isto é, as dosagens devem ser mensuradas de acordo com as características de cada solo, uma vez que este possui quantidades desbalanceadas de elementos minerais e orgânicos, podendo ocorrer a lixiviação de vários desses íons, sobretudo do nitrato e do potássio (SILVA et al., 2007).

Portanto, as doses devem ser determinadas com base nas características de cada solo, devido às suas quantidades balanceadas de minerais e elementos orgânicos, e lixiviação dos íons que pode ocorrer principalmente nitrato e potássio (SILVA et al., 2007). Em geral, a sua utilização pode resultar em modificações diferentes nas propriedades do solo. Os efeitos da aplicação deste resíduo no solo dependerá de vários fatores, tais como a quantidade aplicada no solo, tipo de solo e da composição química, alívio e o tipo de cultura, e as condições econômicas envolvidas no processo.

Segundo JIANG et al., (2012), os autores verificaram efeitos benéficos na disposição da vinhaça de cana de açúcar no solo sobre as culturas e as propriedades físico-químicas dos solos, à medida que aumenta a retenção de umidade, a porosidade, o potássio, e de condutividade elétrica, para além da atividade biológica.

Entretanto, CANELLAS et al., (2003) relataram um aumento no teor de matéria orgânica, melhorando assim as condições físicas do solo como um resultado da aplicação de vinhaça ao longo dos anos.

Ao promover alterações nas propriedades físicas do solo, a vinhaça pode aumentar a capacidade de infiltração do solo, contaminando a água subterrânea, reduzindo-a, e aumentando a drenagem com a possível contaminação das águas superficiais. Além disso, os mecanismos de recarga dos lençóis freáticos e aquíferos

são controlados principalmente pela precipitação. Assim, à medida que atinge o solo contaminado com a vinhaça, a precipitação pode infiltrar-se ou drenar superficialmente, corpos de água poluente (SILVA et al., 2007).

Segundo MORAES et al, (2014), como uma alternativa, a digestão anaeróbia pode ser aplicado para o tratamento da vinhaça, reduzindo o seu teor de matéria orgânica, mantendo a maioria dos seus nutrientes, tais como potássio, nitrogênio e fósforo, que são ligeiramente retiradas através do metabolismo de assimilação para a manutenção celular dos microrganismos. Sulfato também pode ser removido da vinhaça, que é reduzido a sulfeto, durante o processo anaeróbio.

Após a digestão anaeróbia, a maior parte da matéria orgânica é removida, mas permanecem compostos orgânicos refratários e inorgânicos, incluindo macro (N, P e K) e micronutrientes (Fe, Zn, Mn, Cu e Mg). Dessa forma a vinhaça digerida pode ser aplicado na fertirrigação, retornando os nutrientes ao solo (WILKIE et al., 2000), e sua disposição deve seguir as normas ambientais para evitar o excesso de determinados nutrientes. Ressalta-se que os riscos ambientais da aplicação da vinhaça digerida são bem menores em relação á vinhaça *in natura*, pelo fato de apresentar o pH próximo da neutralidade e baixo teor de matéria orgânica biodegradável.

Os micronutrientes, como sódio, potássio, cálcio, e magnésio são encontrados em muitos efluentes no tratamento anaeróbio. Eles podem ser liberados pela decomposição de matéria orgânica, ou adicionado como produtos químicos de ajuste de pH (GRADY et al., 1999). Eles são necessários para o crescimento microbiano e, conseqüentemente, afetar a taxa de crescimento específico, como qualquer outro nutriente. CHEN et al., (2007). Enquanto concentrações moderadas estimulam o crescimento celular microbiano, em grandes quantidades eles podem retardar o crescimento e concentrações ainda mais elevadas podem causar a inibição grave ou toxicidade (SOTO et al., 1993).

Alguns metais, presentes em maiores concentrações principalmente em efluentes industriais, podem ter efeitos positivos ou negativos. MCCARTY. (1964) *apud* MOTA (2013) indicam as concentrações nos quais sódio, potássio, magnésio e cálcio podem ter efeitos estimulatórios, moderadamente ou extremamente inibitórios (Tabela 10).

TABELA 10. Concentrações dos metais em efluentes industriais

Cátion	Concentração (mg/l)		
	Estimulatório	Moderadamente inibitório	Fortemente inibitório
Sódio	100 a 200	3500 a 5500	8000
Potássio	200 a 400	2500 a 4500	12000
Cálcio	100 a 200	2500 a 4500	8000
Magnésio	75 a 150	1000 a 1500	3000

Fonte: MCCARTY. (1964) *apud* MOTA (2013).

2 OBJETIVOS

Avaliar as concentrações de NK, P-total, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn presentes na vinhaça e melaço afluentes e efluente dos reatores UASB em série.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Instalação e condições do experimento

A unidade experimental foi constituída por dois reatores UASB, instalados em série, com volumes de 13,7 e 10,6 L para o primeiro e segundo reatores, respectivamente, caixa armazenadora de afluente, bomba diafragma, selos hidráulicos e gasômetros, conforme ilustrado na Figura 7. Os reatores UASB foram construídos com tubo rígido de policloreto de vinila (PVC). Para manter a temperatura desejada os reatores foram mantidos em cabine com sistema de aquecimento com temperatura controlada de 55°C.

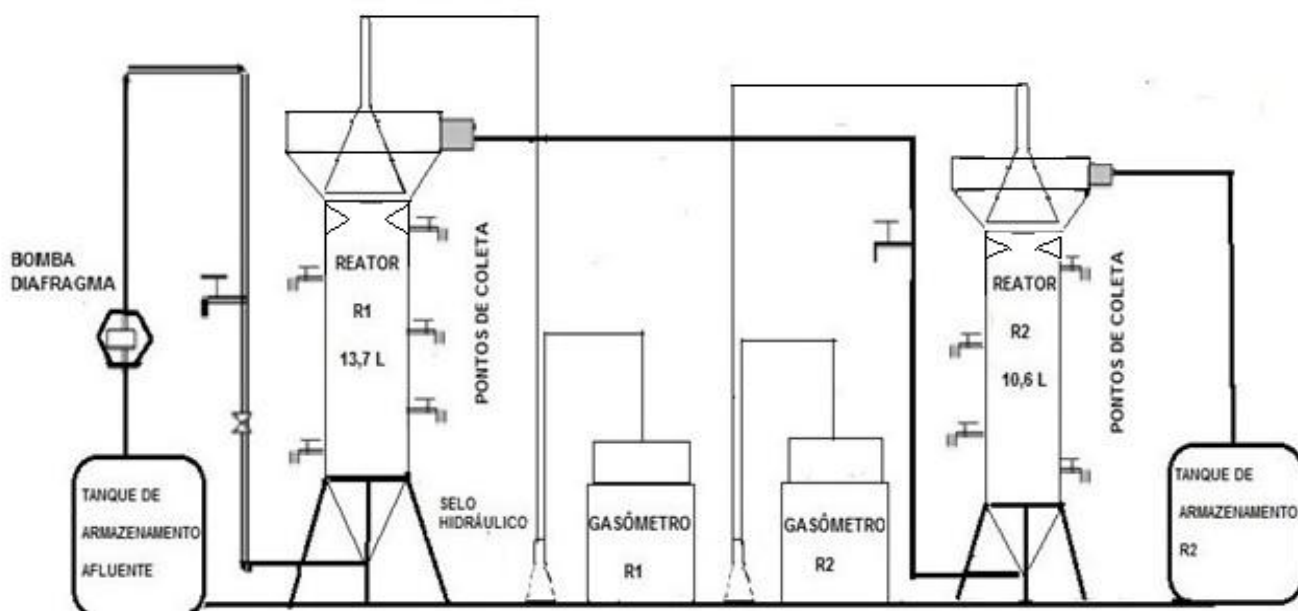


FIGURA 7. Representação esquemática do sistema de tratamento anaeróbico com os reatores UASB, em série.

Vinhaça e Melaço

O afluente utilizado para a alimentação dos reatores UASB foi a vinhaça *in natura* de uma Usina Sucroenergética da Região de Ribeirão Preto - SP, coletada semanalmente, de abril a dezembro de 2012, e de abril a setembro de 2013. A vinhaça foi obtida após as colunas de destilação do vinho e mantida resfriada. Como a vinhaça *in natura* possuía demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) de aproximadamente 45.000 mg L^{-1} , para obtenção das COV aplicadas foi necessário diluir a vinhaça, inicialmente com água e depois com o efluente do reator UASB (R2). As cargas orgânicas volumétricas (COV) foram calculadas dividindo-se a demanda química de oxigênio (DQO_{total}) afluente pelo tempo de detenção hidráulica do reator (TDH).

Os valores médios do pH da vinhaça *in natura* foram de 4,5. Portanto, houve necessidade de correção do pH da vinhaça para valores próximos a 7,0, adicionando-se nos primeiros 107 dias de operação, hidróxido de sódio (NaOH) 12 M. Após este período utilizou-se a diluição da vinhaça com o efluente do R2 e consequentemente houve aproveitamento da alcalinidade de bicarbonato (HCO_3) gerada nos reatores para a correção do pH e suprimiu-se a utilização de NaOH.

As demandas químicas de oxigênio total (DQO), nitrogênio Kjeldahl (NK) e fósforo total encontradas na vinhaça *in natura* foram de 45.000, 470 e 62 mg L^{-1} , respectivamente. Portanto, não atenderam a quantidade mínima recomendada de $DQO:N:P = 350:5:1$ para o adequado desenvolvimento microbiano (SINGH et al. 1999). Para a suplementação de fósforo e nitrogênio foram adicionados a vinhaça o di-hidrogenofosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e a uréia (CH_4N_2O), conforme recomendado por (SOUZA et al., 1992).

No período da entre-safra o afluente utilizado para alimentação do reator UASB foi o melaço de cana-de-açúcar diluído com efluente do R2. Para-se obter uma solução com DQO próxima a obtida com a vinhaça e também foi suplementado o nitrogênio, fósforo e alcalinidade utilizando - se as relações de $DQO: N: P = 350:5:1$ e a relação HCO_3^-/DQO de 0,2; recomendadas por (CHERNICARO, 2007). A utilização do melaço teve início após 168 dias de operação e após 14 dias com este efluente observou-se a queda de pH e diminuição da alcalinidade dos efluentes no R1 e R2. Para a correção do pH próximo de 7,0 com suplementação da alcalinidade

foi utilizado o bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) durante 64 dias, a partir do aumento da alcalinidade do sistema e suprimiu-se a necessidade da utilização deste reagente.

Lodo de inóculo

O lodo utilizado como inóculo foi proveniente de reatores UASB, mesofílico tratando águas residuárias de suinocultura, com valores de sólidos totais (ST) de $45,6 \text{ g L}^{-1}$ e de sólidos voláteis (SV) de $30,4 \text{ g L}^{-1}$. O volume de lodo utilizado foi suficiente para preencher 30% do volume de cada reator (R1 e R2).

Exames e determinações

Na Tabela 11 estão apresentados os exames físicos e as determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos que foram efetuadas nas amostras coletadas, a frequência de realização e as fontes das metodologias utilizadas.

TABELA 11. Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.

EXAMES E DETERMINAÇÕES	FREQUÊNCIA	REFERÊNCIAS
Afluente e efluentes		
Nitrogênio Kjeldahl (NK)	Semanal	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método:4500-N-C)
Potássio, cálcio, magnésio, sódio, cobre, ferro, manganês e zinco	Semanal	APHA; AWWA; WPCF (2005) (leitura em espectrofotômetro de absorção atômica).
Fósforo total	Semanal	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500-P-C)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de N_K e P-total no afluente, em virtude da suplementação, foram crescentes de 36 a 646 mg L^{-1} e de 259 a 419 mg L^{-1} , respectivamente (Tabela 12). No efluente, os valores de N_K e P-total, foram inferiores aos observados no afluente, e variaram de 29 a 611 mg L^{-1} e de 217 a 370 mg L^{-1} , respectivamente (Tabela 12). As eficiências de remoção foram de 37 e 70% para o N_K e P-total,

respectivamente, não evidenciando reduções elevadas das concentrações desses nutrientes. Portanto, mantendo a qualidade de fertilizante do efluente tratado e nesse caso até melhorando, em virtude de suplementação com N e P.

TABELA 12. Valores médios (em mg L^{-1}), eficiências de remoção (em %) e respectivos coeficientes de variação (c.v em %) do nitrogênio Kjeldahl (N_K) e do fósforo total (P-total) para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do sistema (R1 + R2).

		(R1 e R2)			
COV		0,15 a 3,50	3,5 a 7,0	7,0 a 7,5	7,5 a 12,5
(gDQO total (Ld) ⁻¹)					
		Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça
N_K (mg L^{-1})	Afluente	36	85	367	646
	c.v	34	18	85	43
	Efluente (R1)	42	60	282	662
	c.v	33	30	80	25
	Efluente (R2)	29	63	242	611
	c.v	42	4	70	26
P- total (mg L^{-1})	Eficiência (R1 + R2)	20	25	29	37
	c.v	68	42	76	55
	Afluente	259	323	419	317
	c.v	42	39	60	61
	Efluente (R1)	217	269	479	295
	c.v	45	51	38	50
	Efluente (R2)	217	242	370	141
	c.v	44	33	57	67
	Eficiência (R1 + R2)	24	23	28	70
	c.v	86	67	79	21

COV: carga orgânica volumétrica

ONODERA et al., (2013) em seu estudo avaliou o desempenho de um sistema de tratamento composto por um reator de acidificação, um reator USSB, um reator UASB, e um reator em dois estágios de DHS, para o tratamento de melaço de uma fábrica de açúcar, os autores observaram que a degradação anaeróbica levou à produção de amônio a partir dos compostos de nitrogênio orgânico, e que a redução do N total e fósforo dos reatores anaeróbicos pode ser resultado da síntese celular, e uma parte da redução do fósforo pode ser através da precipitação de fosfato de cálcio no lodo anaeróbica.

Tanto nitrogênio e fósforo são conhecidos como nutrientes essenciais para o crescimento microbiológico, incluindo os metanogênicos, e a absorção de nitrogênio pode ocorrer de diferentes formas de compostos de nitrogênio (MCCARTY et al., 2001).

De acordo com MEDEIROS, (2003), a aplicação racional da vinhaça “*in natura*” em doses de 150 m³/ha equivale a uma adubação de 61 kg/ha de nitrogênio, 40kg/ha de Fósforo, 343 kg/ha de potássio, 108 kg/ha de cálcio e 80 kg/ha de enxofre. Uma das vantagens da biodigestão da vinhaça é que seu potencial de fertilização continua parecido após o processo de tratamento anaeróbico. Fazendo com que a vinhaça biodigerida possa ser levada ao campo para a fertirrigação.

Durante os primeiros 240 dias de operação as concentrações médias de Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu no afluente dos reatores UASB, R1 e R2 variaram em virtude dos aumentos graduais das COV aplicadas (Tabelas 13, 14 e 15).

Os valores das concentrações dos nutrientes dos afluentes estão próximos aos valores obtidos nos efluentes, exceto o Fe e o Mn, indicando que a maioria dos micronutrientes presentes na vinhaça permanece no efluente.

As concentrações de potássio (K) aumentaram com o aumento da carga orgânica, no efluente dos reatores R1 e R2 e foram similares às do afluente (Tabelas 12). A fração sólida da vinhaça é constituída principalmente de matéria orgânica e elementos minerais, e o K representa cerca de 20% dos elementos presentes e constitui o elemento limitante para a definição da dose a ser aplicada nos solos (MARQUES, 2006). Portanto, o potássio disponível no efluente e o NK, P-total, retido no lodo poderão ser utilizados para a adubação e fertirrigação, e assim, substituir parte da adubação mineral e diminuir os custos de produção.

As concentrações médias de Ca, K, Na, Zn, Cu, Mg, Fe e Mn no efluente do R1 e R2 foram de até 16,4; 134,7; 963,2; 7,5; 0,6; 17,4; 23,2; 4,4, mg L⁻¹ e de 11,4; 136; 1037,1; 7,9; 0,5; 16,6; 22,2; 4,5, mg L⁻¹, respectivamente (Tabelas 13, 14 e 15).

No presente ensaio não houve remoção do potássio, portanto a digestão anaeróbica não favoreceu a eliminação do mesmo. Entretanto, de acordo com ARIENZO et al. (2009) a aplicação das águas residuais com níveis elevados de potássio é feita com intuito de aumentar a fertilidade do solo, com a exceção de efluentes alcalinos que podem dissolver carbono orgânico no solo.

TABELA 13. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Ca, K e Na nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB (R1+ R2), obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e 2013 e do melaço no período de entre-safra de 2012/2013.

		(R1 e R2)			
COV (gDQO total (Ld) ⁻¹)		0,15 a 3,5	3,5 a 7,0	7,0 a 7,5	7,5 - 12,5
		Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça
Ca (mg L ⁻¹)	Afluente	4,4	12,5	20,5	8,7
	c.v	105	50	166	34
	Efluente (R1)	6,0	12,4	16,4	10,5
	c.v	184	35	129	21
	Efluente (R2)	4,5	10,7	11,4	6,1
	c.v	105	36	78	35
Eficiência (R1 + R2)		-	10	49	37
c.v		-	133	82	40
K (mg L ⁻¹)	Afluente	14,5	57,1	45,1	94,3
	c.v	112	52	91	57
	Efluente (R1)	11,1	30,2	41,0	134,7
	c.v	84	75	85	22
	Efluente (R2)	9,7	32,9	52,7	136,0
	c.v	80	61	67	28
Eficiência (R1 + R2)		47	44	-	-
c.v		50	31	-	-
Na (mg L ⁻¹)	Afluente	148,5	306,3	548,21	565,5
	c.v	129	5	136	49
	Efluente (R1)	146,1	347,5	746,8	963,2
	c.v	124	2	161	54
	Efluente (R2)	151,5	428,8	881,5	1037,1
	c.v	103	9	218	22
Eficiência (R1 + R2)		-	-	-	-
c.v		-	-	-	-

COV: carga orgânica volumétrica

De acordo com CHEN et al. (2007) concentrações baixas de potássio (menos do que 400 (mg/L) melhoram o desempenho em reatores termofílicos e mesofílicos. Por outro lado, em concentrações mais elevadas, há um efeito inibitório, o qual se mostra mais pronunciado em temperaturas termofílicas.

TABELA 14. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Zn, Cu e Mg nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB (R1 + R2), obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e 2013 e do melaço no período de entre-safra de 2012/2013.

		(R1 e R2)			
COV (gDQO total (Ld) ⁻¹)		0,15 a 3,5	3,5 a 7	7 a 7,5	7,5 a 12,5
		Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça
Zn (mg L ⁻¹)	Afluente	6,5	9,4	7,2	1,0
	c.v	95	123	80	49
	Efluente (R1)	6,9	3,8	7,5	1,2
	c.v	84	94	77	49
	Efluente (R2)	6,3	6,3	7,9	1,0
	c.v	83	113	65	42
	Eficiência (R1 + R2)	8	50	-	-
c.v		169	120	-	-
Cu (mg L ⁻¹)	Afluente	0,2	0,7	0,3	0,2
	c.v	135	21	99	81
	Efluente (R1)	0,5	0,6	0,5	0,3
	c.v	160	49	75	42
	Efluente (R2)	0,2	0,5	0,4	0,3
	c.v	108	55	114	68
	Eficiência (R1 + R2)	-	-	-	-
c.v		-	-	-	-
Mg (mg L ⁻¹)	Afluente	3,9	12,8	20,6	15,7
	c.v	129	72	135	30
	Efluente (R1)	3,6	12,5	14,1	17,4
	c.v	125	40	99	26
	Efluente (R2)	3,1	12,3	12,0	16,6
	c.v	131	32	102	27
	Eficiência (R1 + R2)	-	-	33	-
c.v		-	-	60	-

COV: carga orgânica volumétrica

De acordo com MADEJÓN et al., (2001) práticas de fertirrigação contínua poderia induzir impactos no solo e águas subterrâneas, apesar do fato de que a legislação brasileira permite esta aplicação, segundo o mesmo autor as concentrações elevadas de sal no solo e ao risco potencial de salinidade pode ocorrer com o uso de vinhaça durante vários anos.

RIBEIRO et al., (2010), avaliaram em seu estudo a sorção de chumbo e lixiviação de amostras superficiais em profundidades de (0 a 20 cm) de um

Cambissolo, sob a influência da vinhaça de cana-de-açúcar diluída e detectaram um aumento na lixiviação de chumbo na presença de vinhaça no solo, em particular, devido aos compostos orgânicos solúveis em água, de tal efluente, que formam a matéria orgânica complexo solúvel de chumbo. Os autores ressaltaram que deve ser dada especial atenção as áreas que estão recebendo vinhaça por um longo período de tempo e são ocasionalmente sujeitos a contaminação por chumbo.

MADRID e DIAZ BARRIENTOS, (1998) observaram aumento da lixiviação de cobre e zinco, quando os solos tratados com concentrado de açúcar de beterraba e vinhaça, indicaram que a remoção anterior de compostos orgânicos solúveis em efluentes é necessário para minimizar a lixiviação de metal.

TABELA 15. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Fe e Mn, nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB (R1 + R2), obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e 2013 e do melaço no período de entre-safra de 2012/2013.

		(R1 e R2)			
COV (gDQO total (Ld) ⁻¹)		0,15 a 3,5	3,5 a 7	7 a 7,5	7,5 a 12,5
		Vinhaça	Vinhaça	Melaço	Vinhaça
Fe (mg L ⁻¹)	Afluente	6,4	15,6	17,8	10,4
	c.v	113	17	112	47
	Efluente (R1)	6,0	13,1	23,2	6,6
	c.v	103	20	141	59
	Efluente (R2)	4,8	14,4	22,2	4,2
	c.v	90	6	88	39
	Eficiência (R1 + R2)	35	-	-	58
		c.v	70	-	34
Mn (mg L ⁻¹)	Afluente	3,1	3,8	4,6	1,7
	c.v	24	47	92	27
	Efluente (R1)	3,4	3,8	4,4	1,1
	c.v	33	47	114	44
	Efluente (R2)	3,2	4,4	4,5	1,3
	c.v	23	20	75	76
	Eficiência (R1 + R2)	-	-	-	-
		c.v	-	-	-

COV: carga orgânica volumétrica

CRUZ et al., (1990), relatam os resultados de estudo de longa duração sobre a influência da vinhaça aplicada na dosagem de 300 m³.ha⁻¹.ano, nas propriedades

do solo (até 1,5m de profundidade) e água sub-superfície. O experimento avaliou períodos de 0, 5, 10 até 15 anos. Os autores verificaram a melhoria da fertilidade do solo ao longo dos anos, o teor de matéria orgânica e de P aumentaram na camada superficial, os teores de Ca, Mg e S aumentaram não apenas na superfície como também nas camadas mais profundas. Foi encontrado nitrato na água de sub-superfície, porém em concentração abaixo do limite prejudicial à saúde humana.

GLOEDEN et al., (1990) observaram a influência da aplicação de vinhaça nas doses de 150 e 300 m³.ha⁻¹ em solo arenoso de baixa CTC, com relação à fertilidade do solo e lixiviação de íons no lençol freático. Segundo os autores, na água do lençol ocorreu aumento dos íons: cloreto, amônia, C orgânico e formas de N orgânico. O K permaneceu retido no solo, foi absorvido pela cana e não atingiu o lençol freático no período do estudo. Todavia, os autores alertam para o fato de formas orgânicas de N terem sido encontradas, e que estas poderiam ter gerado nitratos.

De acordo com SILVA et al., (2007), as doses devem ser determinadas com base nas características de cada solo, devido às quantidades balanceadas de minerais e elementos orgânicos no solo, a lixiviação dos íons pode ocorrer, principalmente de nitrato e potássio.

Em geral, a sua utilização pode acarretar diferentes modificações nas propriedades do solo, os efeitos da aplicação deste resíduo dependerão de vários fatores, tais como a quantidade aplicada, tipo e composição química do solo, alívio, tipo de cultura e as condições econômicas envolvidas no processo (CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

CONCLUSÃO

As concentrações de nutrientes presentes no afluente foram similares as concentrações encontradas no efluente do reator R1 e R2, e neste caso até melhorando em virtude de suplementação com N e P, portanto mantendo a qualidade de fertilizante do efluente tratado, indicando que a uma parte deste nutrientes encontram-se no lodo.

REFERÊNCIAS

- ARIENZO M, CHRISTEN EW, QUAYLE W, KUMAR A: A review of the fate of potassium in the soil-plant system after land application of wastewaters. **J Hazard Mater**, v. 164, p. 415–422, 2009.
- CANELLAS, L.P., VELLOSO, A.C.X., MARCIANO, C.R., RAMALHO, J.F.G.P., RUMJANEK, V.M., REZENDE, C.E., SANTOS, G.A.,. Propriedades químicas de um cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira Ciência**. Solo 27, 935–944, 2003.
- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, n.10, p.4044-4064, 2007.
- CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**: princípios do tratamento biológico em águas residuárias. 2.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG., p.380, 2007.
- CHRISTOFOLETTI, C. A.; FRANCISCO, A.; FONTANETTI, C. S. Biosolid soil application: toxicity tests under laboratory conditions. **Applied and Environmental Soil Science**, Nasr City, p.1-21, 2012.
- CRUZ, R.L.; RIGHETTO, A.M.; NOGUEIRA, M.A. Experimental investigation of soil and groundwater impacts caused by vinasse disposal. In: **International Seminar of Pollution, Protection and Control of Ground Water**, Porto Alegre, RS, Brazil, p.66-74, 1990.
- ESPAÑA-GAMBOA, Elda I. et al. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2012.
- FERREIRA, E.S.; MONTEIRO, A.O. Efeitos da aplicação da vinhaça nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. **Boletim Tecnico Copersucar**, p. 3-7, São Paulo
- GLOEDEN, E.; CUNHA, R. C. A.; FRACCAROLI, M. J. B.; CLEARY, R. W. The behaviour of vinasse constituents in the unsaturated and saturated zones in the Botucatu aquifer recharge area. **Water Science Technology**, v.24, n.11, p.147-157, 1991.
- GRADY JR, C.P.L., DAIGGER, G.T., LIM, H.C., **BiologicalWaste** Water Treatment. Marcel Dekker, New York. 1999.
- JIANG, Z.P., LI, Y.R., WEI, G.P., LIAO, Q., SU, T.M., MENG, Y.C., ZHANG, H.Y., LU, C.Y.,. Effect of long-term vinasse application on physico-chemical properties of sugarcane field soils. **Sugar Tech**, v.14, p.412–417. 2012.
- MADEJÓN E, LÓPEZ R, MURILLO JM, CABRERA F. Agricultural use of three (sugarbeet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol

soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). **Agric Ecosyst Environ**, v. 84, p. 55–65, 2001.

MADRID L, DÍAZ-BARRIENTOS E. Release of metals from homogenous soil columns by wastewater from an agricultural industry. *Environ Pollut*, v. 101, p. 43–8, 1998.

MEDEIROS, S.C.L., Impactos da agroindústria canavieira sobre o meio ambiente. **III Fórum de Estudos contábeis**, 2003.

MCCARTY PL, RITTMANN BE. **Environmental biotechnology**: principles and applications. Boston: McGraw-Hill; p. 754, 2001.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals, **Public Works** – Parts 3, p. 91-94, 1964.

MOTA, Vera Tainá; SANTOS, Fábio S.; AMARAL, Míriam. Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance. **Bioresource technology**, v. 146, p. 494-503, 2013.

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

ONODERA, TAKASHI et al. Development of a treatment system for molasses wastewater: The effects of cation inhibition on the anaerobic degradation process. **Bioresource technology**, v. 131, p. 295-302, 2013.

RIBEIRO B, LIMA J, GUILHERME LG, JULIÃO LF. Lead sorption and leaching from an Inceptisol sample amended with sugarcane vinasse. **Sci Agric** (Piracicaba, Bras.), v. 67, p. 441–7, 2010.

SILVA MAS, GRIEBELER NP, BORGES LC. Use of stillage and its impact on soil properties and groundwater. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 11, p.108–14, 2007.

SINGH, R. P.; KUMAR, S.; OJHAB, C.S.P. Nutrient requirement for UASB process: a review. **Biochemical Engineering Journal**, London, v. 3, n. 1, p. 35-54, 1999.

SPRINGER, A.; GOISSIS, G. Design of pond systems for treatment of ethanol plant effluents. **Biological Wastes**, v. 23, p. 143-152, 1988.

SOTO, M., MENDE´Z, R., LEMA, J.M.,. Sodium inhibition and sulphate reduction in the anaerobic treatment of mussel processing wastewaters. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 58, p. 1-7, 1993.

SOUZA ME, FUZARO G, POLEGATO AR. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. **Water Science Technology**; v. 25 p. 213–22, 1992.

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**, Oxford, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.

APÊNDICE

Apêndice A - Valores de alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), e as relações de alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP) e ácidos voláteis totais e alcalinidade total (AVT/AT).

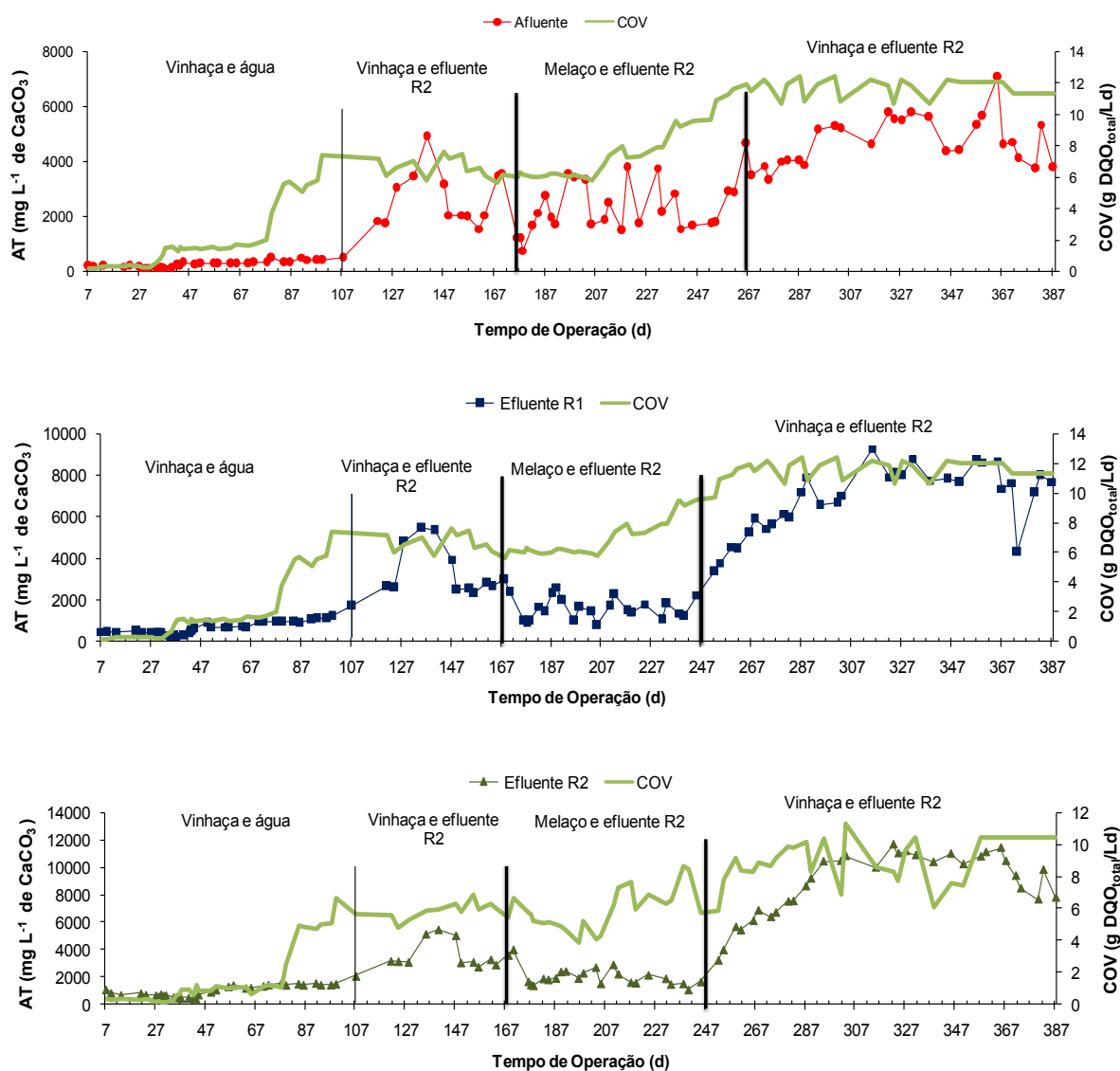


FIGURA 1A. Valores de alcalinidade total (AT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.

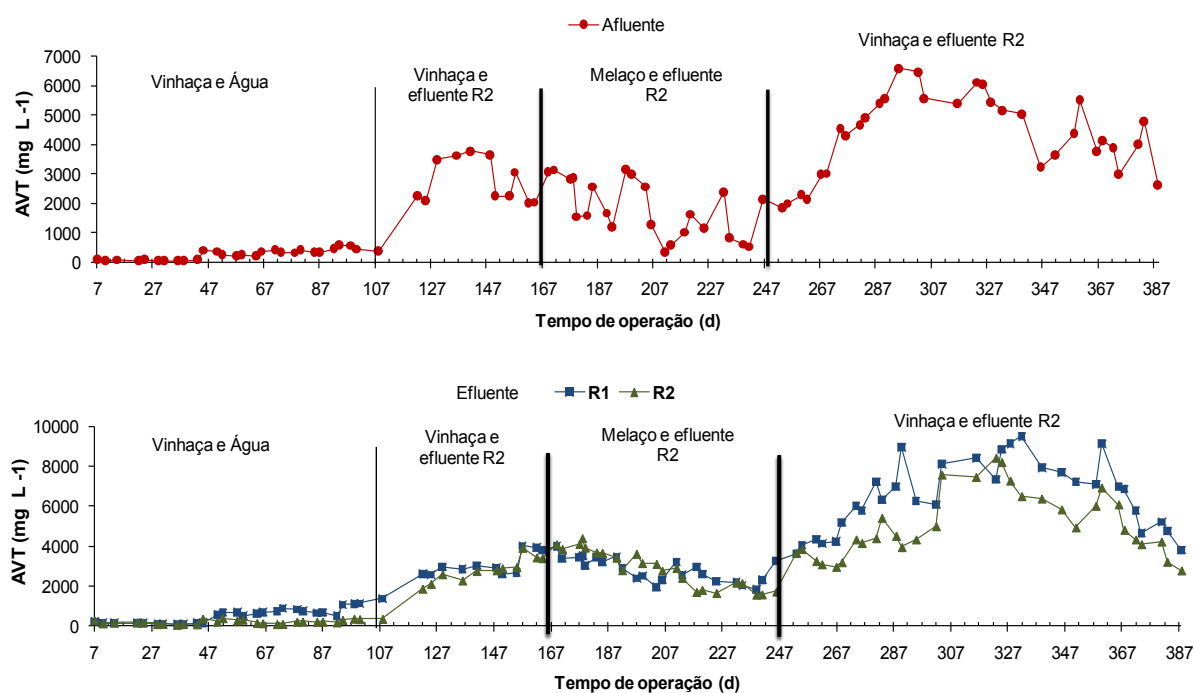


FIGURA 2A. Valores de ácidos voláteis total (AT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.

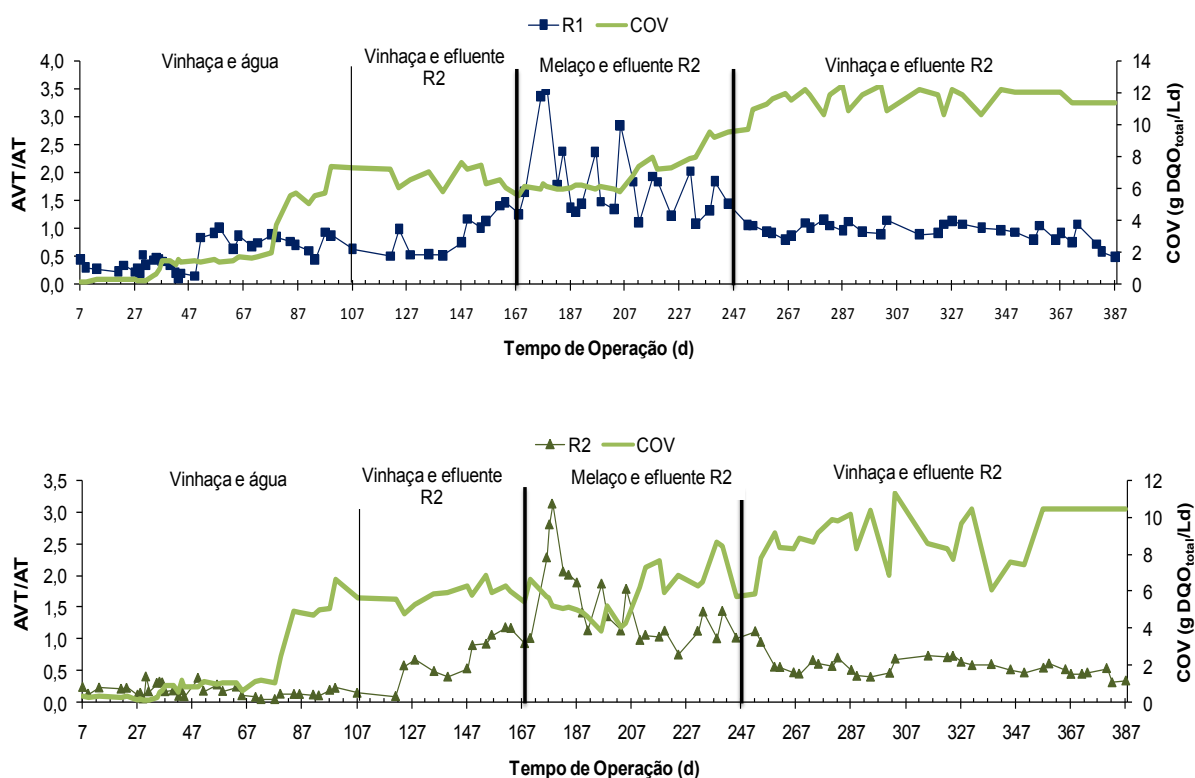


FIGURA 3A. Valores da relação AVT/AT nos e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.

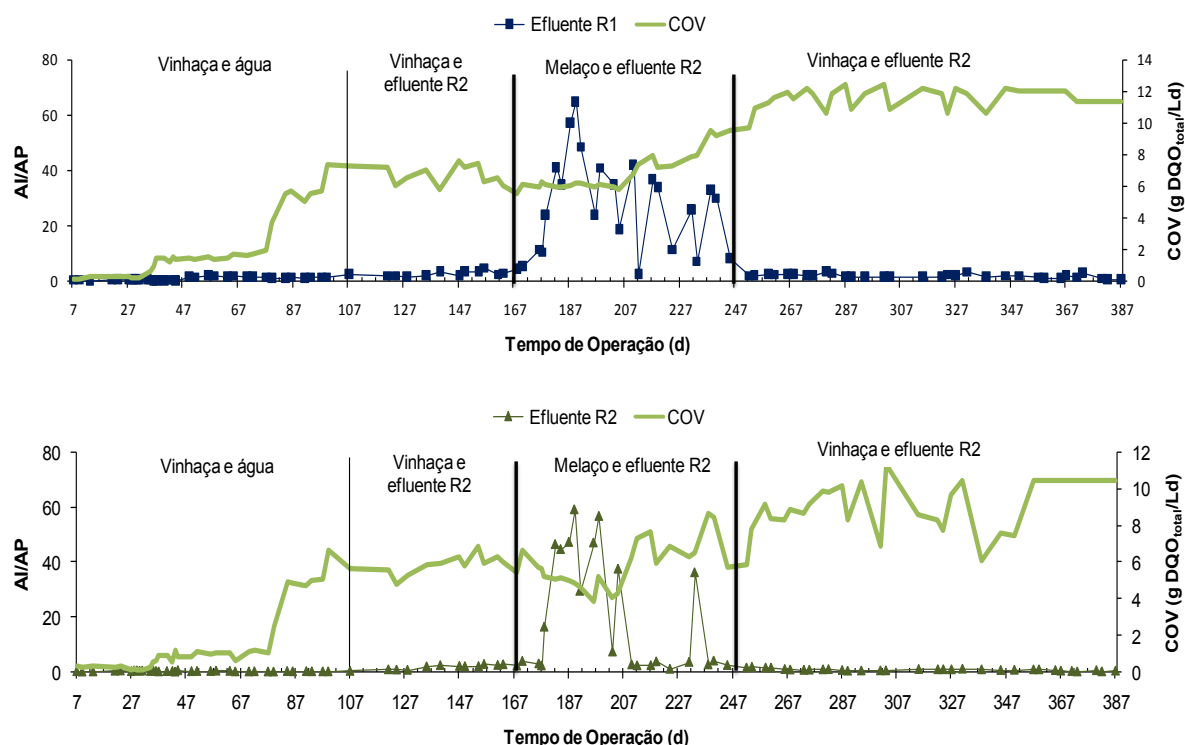


FIGURA 4A. Valores da relação AI/AP nos e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço de cana-de-açúcar.

Apêndice B - Valores de nitrogênio amoniacal (N-amoniacal).

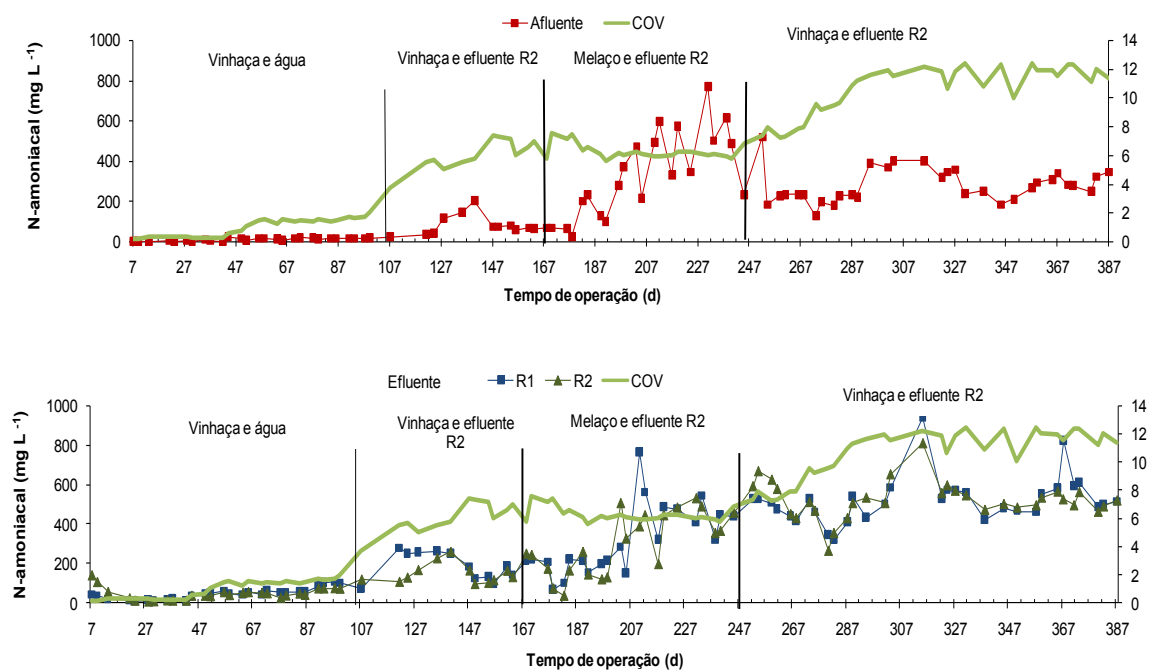


FIGURA 1B. Valores de N-amoniacal dos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2).

Apêndice C - Valores de DQO_{total} , DQO_{diss} e DQO_{ss} , dos afluentes e efluentes.

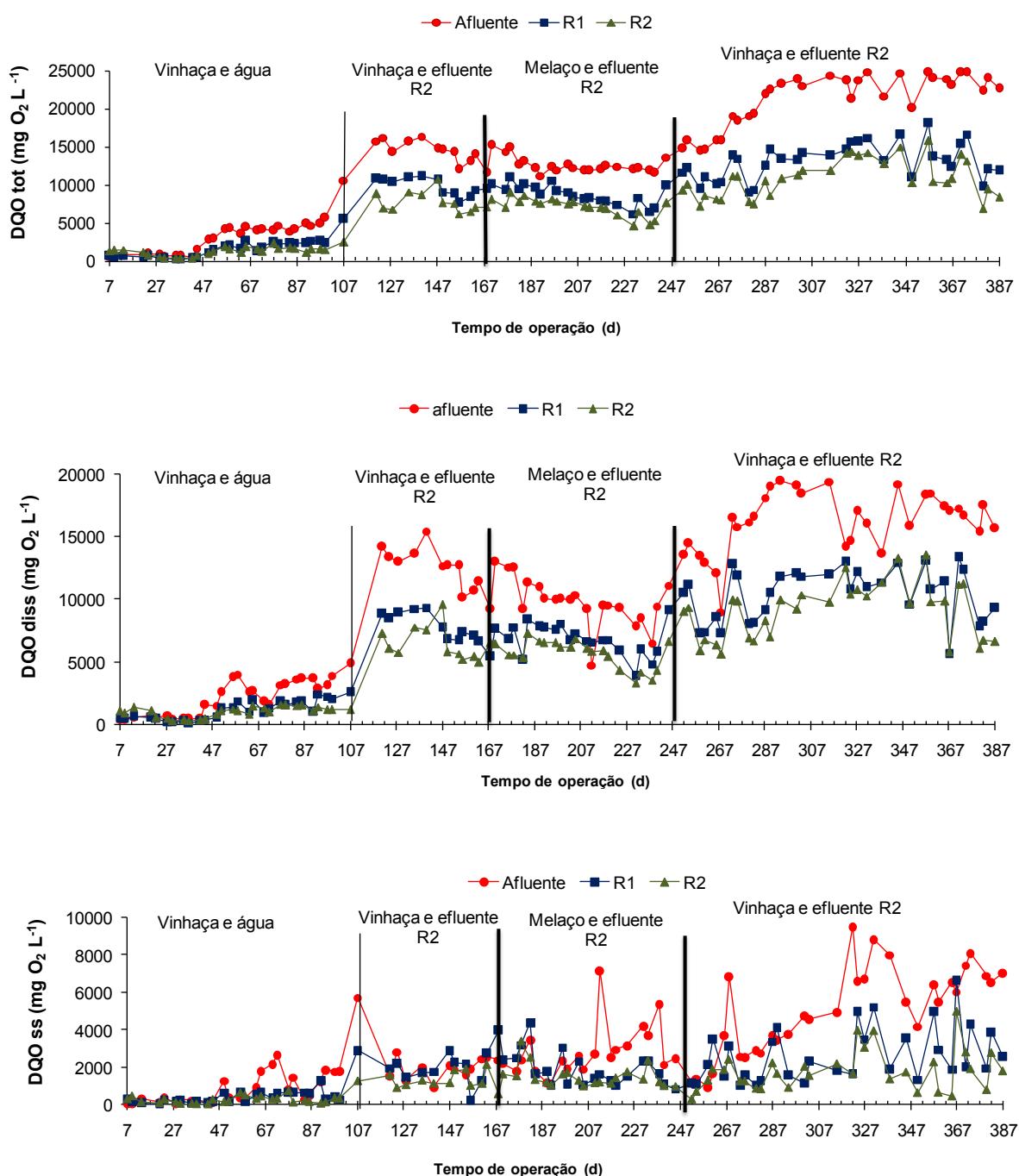


FIGURA 1C. Valores de DQO_{total} , DQO_{diss} e DQO_{ss} dos afluentes e efluente dos reatores UASB (R1 e R2).

Apêndice D - Valores do teor de metano no biogás e produção específica de metano.

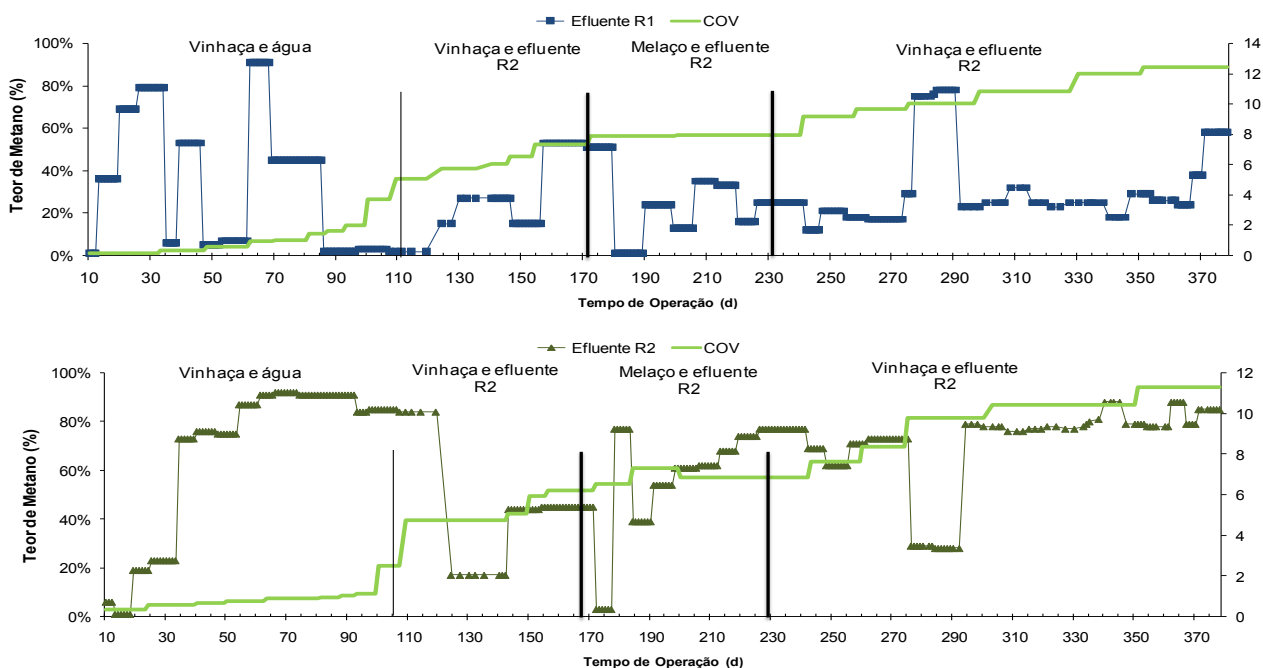


FIGURA 1D. Conteúdo de teor de metano presente no biogás, durante o processo de operação dos reatores.

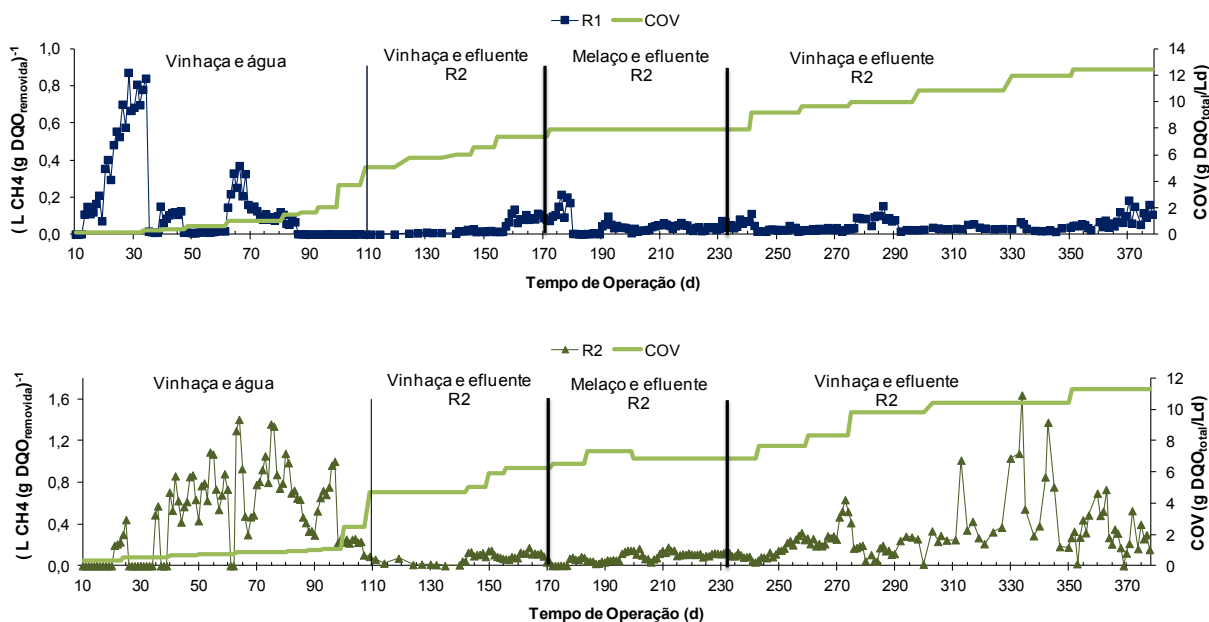


FIGURA 2D. Valores da produção específica de metano nos reatores UASB (R1 e R2)

