

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 20/07/2019.

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

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA EM REATORES
UASB TERMOFÍLICOS, EM SÉRIE, COM ADIÇÃO DE Fe, Ni
e Co**

**Daniele Medeiros de Araujo
Tecnóloga em Biocombustíveis**

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA EM REATORES
UASB TERMOFÍLICOS, EM SÉRIE, COM ADIÇÃO DE Fe, Ni
e Co**

Daniele Medeiros de Araujo

Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira

Coorientadora: Profa. Dra. Rose Maria Duda

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

2017

A658d Araujo, Daniele Medeiros de
Digestão anaeróbia de vinhaça em reatores UASB termofílicos, em
série, com adição de Fe, Ni e Co / Daniele Medeiros de Araujo. --
Jaboticabal, 2017
vi, 51 p. : il. ; 29 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2017
Orientador: Roberto Alves de Oliveira
Coorientadora: Rose Maria Duda
Banca examinadora: Marcelo Bruno, Valderi Duarte Leite
Bibliografia

1. Biogás. 2. Reatores anaeróbios. 3. Metano. 4. Metanogênese. 5.
Micronutrientes I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências
Agrárias e Veterinárias.

CDU 628.2

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

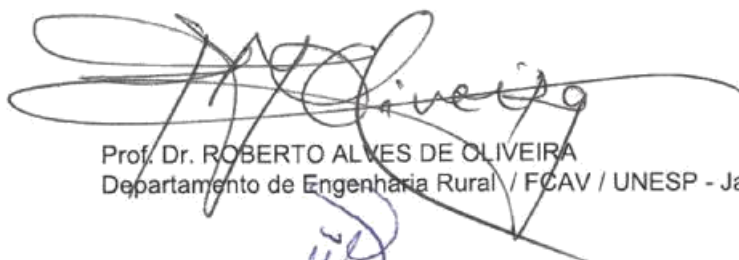
**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: DIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA EM REATORES UASB
TERMOFÍLICOS, EM SÉRIE, COM ADIÇÃO DE Fe, Ni E Co**

AUTORA: DANIELE MEDEIROS DE ARAÚJO

ORIENTADOR: ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

COORDINADORA: ROSE MARIA DUDA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em MICROBIOLOGIA
AGROPECUÁRIA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA
Departamento de Engenharia Rural / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Prof. Dr. VALDER DUARTE LEITE
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Universidade Estadual da Paraíba / Campina Grande/PB



Prof. Dr. MARCELO BRUNO
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos / UNIFEB / Barretos/SP

Jaboticabal, 20 de julho de 2017

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

DANIELE MEDEIROS DE ARAUJO – Filha de Joana Teresa Medeiros de Araujo e Aguinaldo Batista de Araujo, nascida em Ribeirão Preto, no estado de São Paulo, no dia 03 de julho de 1993. Graduada em Tecnologia em Biocombustíveis pela Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) – SP, em dezembro de 2014. Em março de 2015 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 Câmpus de Jaboticabal – SP.

Confia teus negócios ao Senhor e teus planos terão bom êxito.

Provérbios, 16:3

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido a oportunidade de seguir por este caminho tão gratificante.

Ao orientador Profº Dr. Roberto Alves de Oliveira por ser um excelente pesquisador, por ter se dedicado com tanto êxito a esta pesquisa! A coorientadora Profª Drª. Rose Maria Duda pelo enorme desempenho nesta pesquisa, pelos conhecimentos fornecidos, e preciosas contribuições. Agradeço-os por neste tempo de convivência terem estimulado meu senso crítico e participado com tanta intensidade em meu crescimento profissional.

Aos docentes Dr. Marcelo Bruno e Dr. Valderi Duarte Leite pela nobre participação na banca de defesa. Ao docente Dr. Leonardo Madaleno e a Drª. Juliana Vantini pela participação da banca examinadora de qualificação. Agradeço-os pelas valiosas contribuições feitas ao trabalho.

Aos funcionários do Laboratório Central, Plínio e Eliana, a Profª Mara Cristina Pessoa da Cruz, ao Profº Walter Maldonado e aos professores e alunos do departamento de zootecnia da unidade animal de estudos digestivos e metabólicos, por terem cooperado nesta pesquisa, realizando análises fundamentais para o desenvolvimento do estudo.

Aos docentes do departamento de Engenharia Rural e aos funcionários: Ailton, Marcos e Davi.

Aos funcionários da pós-graduação e protocolo: Branca, Hugo, Diego, Márcia, Moises e Daiana por tantas compreensões e ajudas fornecidas.

Aos docentes do curso de pós graduação em Microbiologia Agropecuária da UNESP-FCAV, pelas disciplinas ministradas e pelo aprimoramento acadêmico.

Aos professores e amigos da Fatec que sempre se disponibilizaram em ajudar. Ao Profº Marcelo Armoa que me apresentou a pesquisa científica.

Aos amigos de laboratório: Valciney, Kleber, Aureo e Wilmar, sou muito grata por tudo que passamos juntos, em especial agradeço ao Luan por ter me acompanhado em todas as escolhas desde o início do mestrado. Com certeza o caminho teria sido mais árduo sem vocês, pois, nossa união fez com que os trabalhos de campo e laboratório fossem mais prazerosos. Também agradeço aos estagiários que

passaram pelo laboratório de saneamento ambiental, em especial ao Denis e ao Jorge.

Sou muito grata a todos amigos que fiz na cidade de Jaboticabal, por toda convivência, carinho e amizade fornecida. Agradeço a Milene e Elizabeth que dividiram apartamento e momentos de felicidade e tristeza comigo. A Larissa que sempre me apoiou, incentivou e acreditou no meu potencial. A Daiana por ter sido tão meiga e acolhedora. A Roberta por ter me acompanhado desde a graduação me oferecendo sua preciosa amizade.

A Fernanda Freitas Suzuki, por todas as conversas e conselhos, por ter me incentivado e ensinado com tanta sabedoria, minha gratidão por você será infindável!

Aos meus queridos e amados pais: Joana e Aguinaldo, que me apoiaram desde sempre, me incentivaram e acreditaram que eu seria capaz de conquistar todos os meus sonhos. Não tenho palavras para descrever toda gratidão que sinto por vocês, que são meu alicerce. A minha irmã Priscila pela confiança, incentivo e influência positiva que é para mim. Ao meu amigo e namorado Keoma que sempre me ofereceu seu ombro-amigo e as mais belas palavras e atitudes, por me mostrar o quanto é mais leve o fardo quando se carrega em dois. A toda minha família pelo apoio e incentivo, por me motivarem a ser pesquisadora, e me oferecerem a inspiração de ser cada dia melhor, minha gratidão será eterna por todos vocês.

A Usina Iracema, São Martinho e Pitangueiras pelo fornecimento do material para realização desta pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão de bolsa de mestrado para o desenvolvimento deste estudo.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Vinhaça: geração, caracterização e disposição final.....	4
3.2 Reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) termofílicos	6
3.3 Fundamentos da digestão anaeróbia.....	8
3.4 Nutrição Microbiana	9
4 MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1 Instalações experimentais.....	16
4.2 Caracterização do inóculo.....	17
4.3 Caracterização do substrato	17
4.4 Condições operacionais.....	18
4.5 Determinações físico-química.....	19
4.6 Cálculos	21
4.7 Análise Estatística.....	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Demanda química de oxigênio (DQO) e eficiência de remoção de DQO nos reatores UASB termofílicos, em série.	22
5.2 pH, Alcalinidade e Ácidos voláteis totais.....	24
5.3 Produção e composição de biogás	27
5.4 Teores de nitrogênio e fósforo no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)	30
5.5 Teores de sulfato e sulfeto no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série.	32
5.7 Análise de componentes principais.....	38
5.8 Bioestabilização do lodo	42
6 CONCLUSÃO	45

7 REFERÊNCIAS.....46

8 Anexo A.....51

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA EM REATORES UASB TERMOFÍLICOS, EM SÉRIE, COM ADIÇÃO DE Fe, Ni e Co

RESUMO: Neste trabalho avaliou-se os efeitos da suplementação de ferro, níquel e cobalto na produção de metano da vinhaça proveniente da destilação do etanol de cana-de-açúcar, em reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB, R1 e R2) termofílicos, em série. Para determinar os efeitos da adição do Fe, Ni e Co, o experimento foi realizado em 3 diferentes fases. Na fase I foi realizada a partida dos reatores UASB, R1 e R2, com o aumento gradativo da carga orgânica volumétrica (COV) até valores de $9,4 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$. Nas fases II e III a COV variou entre $9,9$ a $14,9 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, e a fase III distinguiu-se da fase II pela suplementação com Fe, Ni e Co, na vinhaça afluyente. Para o R1, a suplementação com elementos traço induziu ao decréscimo de ácidos voláteis totais, de 1801 para 834 mg L^{-1} , aumento na produção volumétrica de metano (PVM) em 101% e aumento na eficiência remoção de DQO para 53% . O Fe foi considerado o principal elemento traço por seus efeitos de precipitação com sulfeto e participação nas fases acetogênicas e metanogênicas da digestão anaeróbia. As relações Fe/DQO, Ni/DQO e Co/DQO de $12,59$, $0,138$ e $0,191 \text{ mg (g DQO}_{\text{removida}})^{-1}$, respectivamente, foram consideradas ideais para o R1, pois, possibilitaram as mais altas PVM atingindo até $1,4 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$. No sistema (R1+R2), a adição de Fe, Ni e Co promoveu estabilidade operacional, e auxiliou na remoção de DQO, melhorando a eficiência total do sistema. Porém, não favoreceu a PVM, que manteve-se com média $0,571 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ e foi semelhante a fase II, sem adição de elementos traço, com valores médios de $0,555 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$. Portanto, verificou-se que com a suplementação de elementos traço, apenas o R1 seria suficiente, porém, para realizar o tratamento da vinhaça sem a suplementação de elementos traço, o R2 é essencial para a obtenção de metano, mas, sem garantia de estabilidade operacional para o sistema de digestão anaeróbio.

Palavras-chave: Biogás; reatores anaeróbios; metano; metanogênese; micronutrientes.

ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE IN THERMOPHILIC REACTORS, IN SERIES, WITH Fe, Ni AND Co SUPPLEMENTATION

ABSTRACT: In this study was evaluated the effects of supplementation with iron, nickel and cobalt on vinasse in reactors upflow anaerobic sludge blanket (UASB, R1 and R2) thermophilic, in series. To determine the effects of the addition of trace elements, the experiment was conducted in 3 phases. During the first phase was characterized by the gradual increase of the organic loading rate (OLR) up to $9.4 \text{ g COD}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, and start-up of system. In the phase II and III the OLR varied between 9.9 to $14.9 \text{ g COD}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, the phase III distinguished of phase II only in trace element supplementation. For R1, trace element supplementation induced a decreased in total volatile acids, from 1801 to 834 mg L^{-1} , increase in methane production rate (MPR) by 101% and increased in chemical oxygen demand (COD) removal efficiency to 53% . The Fe was considered the most relevant in the system due to its ability to precipitate with sulfide and participation in acetogenic and methanogenic phases of anaerobic digestion. The ratios Fe/COD, Ni/COD and Co/COD 12.59 , 0.138 , $0.191 \text{ mg g}^{-1} \text{ COD}_{\text{removed}}$, respectively, they were considered ideal for R1, as they enabled as higher MPR reaching up to $1.4 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$. For the system (R1+R2), the supplementation of Fe, Ni and Co promoted operational stability, and assisted in the removal of COD increasing the total efficiency of the system. However it did not favor the MPR, which remained on average of $0.571 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$, and was similar to phase II, without addition of trace elements, with mean of $0.555 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$. Therefore, it was verified that with the addition of trace elements, only R1 would be sufficient for the treatment of vinasse, but, if the treatment is chosen without the addition of trace elements, R2 would be essential for obtaining methane, but, without assurance of operational stability for the anaerobic digestion system.

Keyword: Biogas; anaerobic reactors; methane; methanogeneses; micronutrients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol e a geração de vinhaça. (Adaptado de NANDY; SHASTRY; KAUL, (2002))	4
Figura 2. Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato). (Adaptado de CHERNICHARO, 2007).	8
Figura 3. Representação esquemática dos reatores UASB, em série, termofílicos. R1: reator 1; R2 reator 2; P1, P2, P3 e P4: pontos de coleta de lodo.	16
Figura 4. Valores de demanda química de oxigênio (DQO_{total}) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série.	23
Figura 5. Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio (DQO_{total}), nos reatores UASB termofílicos, em série, no tratamento da vinhaça.....	23
Figura 6. (A) pH, (B) alcalinidade parcial (AP) e (C) alcalinidade total (AT), no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série.	26
Figura 7. Ácidos Voláteis Totais (AVT) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série.....	27
Figura 8. Carga orgânica volumétrica (COV) versus produção volumétrica de metano (PVM) obtidos nos reatores UASB termofílicos, em série.	29
Figura 9. Produção específica de metano (PEM) nos reatores UASB termofílicos, em série.	30
Figura 10. Concentrações de sulfato no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série.....	32
Figura 11. Concentrações de sulfeto no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série.....	33
Figura 12. Concentração de Fe, Ni e Co no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série, durante a fase III.	36
Figura 13. Análise de componentes principais dos reatores UASB R1 e R2.	39
Figura 14. Produção volumétrica de metano (PVM) versus produção específica de metano (PEM), nos reatores UASB termofílicos, em série.....	41

- Figura 15. Concentração de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e da relação SV/ST no lodo dos reatores UASB termofílicos, em série, nos pontos de coleta (P1 a P4), nas fases I a III.42
- Figura 16. Concentrações de Fe, Ni e Co detectadas no início e final do experimento no lodo dos reatores UASB termofílicos, em série, nos pontos de coleta (P1 a P4).43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características de vinhaça provenientes de caldo e melaço da cana-de-açúcar (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).	5
Tabela 2. Composição química dos micro-organismos metanogênicos (SPEECE, 2008).....	10
Tabela 3. Funções de alguns metais traço essenciais em enzimas envolvidas em reações anaeróbias.	11
Tabela 4. Concentração de nutrientes utilizados na suplementação de diversas águas residuárias e resíduos para otimizar a produção de biogás encontradas na literatura.	15
Tabela 5. Características da vinhaça de cana-de-açúcar concentrada utilizada como afluente dos reatores UASB.	18
Tabela 6. Condições operacionais aplicadas nos reatores UASB, R1 e R2, utilizadas para a produção de biogás da vinhaça de cana-de-açúcar.	19
Tabela 7. Determinações físico-químicas realizadas no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série.	20
Tabela 8. Valores médios da carga orgânica volumétrica (COV), demanda química de oxigênio total (DQO _{total}) e eficiência de remoção de DQO _{total} nos reatores UASB termofílicos, em série.	22
Tabela 9. Valores de pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP), ácidos voláteis totais (AVT), nitrogênio amoniacal (N-am.) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série, e relações AI/AP e AVT/AT nos efluentes dos reatores UASB, R1 e R2.	25
Tabela 10. Teor de metano, produção volumétrica de metano (PVM), produção específica de metano (PEM), valores da demanda química de oxigênio removida convertida em metano e estimativa da produção de energia elétrica a partir do metano produzido nos reatores UASB termofílicos, em série.	28
Tabela 11. Nitrogênio total kjeldahl (NTK) e fósforo total (P-total) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB R1 e R2 termofílicos, em série, eficiência de remoção de NTK e P-total para o sistema (R1+R2), e relação DQO:N:P.....	31
Tabela 12. Valores médios das concentrações de Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg e Na, no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série, e eficiência de remoção no sistema R1+R2.	35

Tabela 13. Valores de fenóis (mg L^{-1}) no afluente e nos efluentes dos reatores UASB termofílicos, em série, e eficiências de remoção para o sistema R1+R2.....	38
Tabela 14. Concentrações de Ni, Cu e Zn (mg kg^{-1} , base seca,) determinados durante a fase III no lodo dos reatores UASB termofílicos, em série, nos pontos de coleta (P1 a P4).	44

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, na safra de 2016/2017 foram produzidos aproximadamente 27 bilhões de litros de etanol de cana-de-açúcar (UNICA, 2017), o que corresponde a 30% da produção mundial de etanol (RFA, 2017). Durante a produção de etanol é gerada a vinhaça como subproduto, na proporção de 12 litros para cada litro de etanol (PACHECO, 2010). A vinhaça, no Brasil é aplicada no solo para o cultivo da cana-de-açúcar, em virtude dos compostos que podem substituir parcialmente os fertilizantes minerais, como o potássio (CETESB, 2006). No entanto o excesso de vinhaça no solo pode provocar infiltração e contaminação em águas subterrâneas (LYRA; ROLIM; SILVA, 2003), e contribuir para alguns problemas ambientais, como a emissão de gases de efeito estufa durante o transporte e armazenamento temporário, além de provocar odor desagradável (OLIVEIRA et al., 2013; CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

A vinhaça, em virtude da elevada demanda química de oxigênio (DQO), de no mínimo 30 g L⁻¹, nitrogênio total de 0,6 a 1,2 g L⁻¹ e fósforo total de 0,1 a 0,3 g L⁻¹ (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000), pode ser utilizada para a produção de metano por meio da digestão anaeróbia, agregando benefícios econômicos e ambientais a indústria sucroenergética. A utilização de reatores UASB para a produção de metano a partir da vinhaça pode ser uma alternativa interessante (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2012; FERRAZ JÚNIOR et al., 2016; VAN HAANDEL et al., 2014). Utilizando reatores UASB termofílicos na digestão anaeróbia da vinhaça, Harada et al. (1996) observaram elevado rendimento de metano, de até 0,29 L CH₄ (g DQO_{removida})⁻¹. Visando melhorar a qualidade do efluente, Speece (2008), indica o uso de reatores anaeróbios termofílicos em dois estágios, pois proporcionam melhores condições operacionais para a fase metanogênica, possibilitando também o maior rendimento na produção de biogás.

Para otimizar a produção de metano em reatores anaeróbios vários estudos foram desenvolvidos para avaliar a influência dos metais traço na fermentação metanogênica, utilizando a vinhaça proveniente de diversas matérias primas. Na vinhaça os elementos traço como Fe, Ni e Co são encontrados em concentrações mínimas ou em níveis não detectáveis (ESPINOSA et al. 1995). Portanto,

Gustavsson; Svensson; Karlsson, (2011) verificaram que a adição de $0,5 \text{ g (L d)}^{-1}$ de Fe, $0,5 \text{ mg (L d)}^{-1}$ de Co e $0,2 \text{ mg (L d)}^{-1}$ de Ni, na vinhaça proveniente do etanol de trigo foram suficientes para manter a estabilidade na produção de metano, em experimentos realizados em frascos, aplicando-se COV de $4 \text{ g SV (L d)}^{-1}$. Espinosa et al. (1995) verificaram que a suplementação de $100 \text{ mg (L d)}^{-1}$ de Fe, 15 mg (L d)^{-1} de Ni, 10 mg (L d)^{-1} de Co e $0,2 \text{ mg (L d)}^{-1}$ de Mo, na vinhaça proveniente do etanol de melaço influenciou na diminuição de AVT e no aumento da eficiência de remoção de DQO, de 44 para 58%, com a aplicação de COV de $17,4 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ em reatores UASB. Portanto, a suplementação desses elementos traço, quando necessária, são recomendadas para a realização da digestão anaeróbia em condições ótimas, visando a obtenção máxima de energia deste importante subproduto agroindustrial (CHOONG et al., 2016).

A importância do Fe, Ni e Co tem sido estudada por vários autores (TAKASHIMA; SHIMADA; SPEECE, 2011; SCHMIDT et al., 2014; GUSTAVSSON; SVENSSON; KARLSSON, 2011; ESPINOSA et al., 1995; QIANG et al., 2013). Os elementos traço podem melhorar a atividade dos micro-organismos metanogênicos, pois estes desenvolvem funções essenciais na síntese de coenzimas das vias metabólicas da digestão anaeróbia (OLESZKIEWICZ; SHARMA, 1990; CHOONG et al. 2016). O Ni, por exemplo, está relacionado as coenzimas F_{430} e F_{420} , o Co, a coenzima corrinoide e o Fe as coenzimas citocromos e ferredoxinas (CHOONG et al., 2016; OLESZKIEWICZ e SHARMA, 1990; ZANDVOORT et al., 2006). Essas coenzimas atuam na codesidrogenase, hidrogenase e metiltransferase, que agem principalmente em micro-organismos acetogênicos e metanogênicos (ZANDVOORT et al., 2006; TAKASHIMA; SHIMADA; SPEECE, 2011). Portanto, a suplementação de Fe, Ni e Co no afluente dos reatores anaeróbios podem proporcionar maior remoção de material orgânico e consumo de AVT, e melhores produções de biogás. O Fe também contém características que possibilitam a precipitação do sulfeto gerado na digestão anaeróbia (GUSTAVSSON et al., 2013).

Observando-se os relatos encontrados na literatura sobre a importância da suplementação de elementos traços na digestão anaeróbia, avaliou-se o efeito da suplementação do Fe, Ni e Co na vinhaça de cana-de-açúcar para a produção de biogás, em reatores UASB termofílicos, em série.

6. CONCLUSÃO

A suplementação com Fe, Ni e Co na digestão anaeróbia termofílica da vinhaça, em reatores UASB, em série, foi uma estratégia favorável para a manutenção da estabilidade dos reatores R1 e R2. Para o R1, a suplementação proporcionou melhor produção volumétrica de metano (PVM), aumento na remoção de DQO e menores concentrações de ácidos voláteis totais. Para o sistema (R1+R2) proporcionou estabilidade operacional, mas não influenciou na PVM. O Fe foi considerado o principal elemento traço por seus efeitos de precipitação com sulfeto e participação nas fases acetogênicas e metanogênicas da digestão anaeróbia. Portanto, conclui-se que com a adição do Fe, Ni e Co não seria necessário a utilização do R2, mas caso opte-se pelo tratamento da vinhaça sem a suplementação de elementos traço, o R2 seria essencial para a obtenção de metano, mas sem garantia de estabilidade para o processo.

7. REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA, WPCF. (2005). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington, 1268 p.
- BARROS, V. G.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. DE. Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. **Brazilian Journal of Microbiology**, p. 1–12, 2016.
- BRANDS, C. M. J.; WEDZICHA, B. L.; BOEKEL, M. A. J. S. VAN. The use of radiolabelled sugar to estimate the extinction coefficient of melanoidins formed in heated sugar-casein systems. **International Congress Series**, v. 1245, p. 249–253, 2002.
- BOX, J. D. Investigation of the folin-Ciocalteau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. **Water research**, 1983.
- CHERNICHARO C. A. L **Reatores aneróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias**. 2º Ed. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG., 2007. p. 380.
- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.
- CHOONG, Y. Y.; NORLI I.; ABDULLAH, A. Z.; YHAYA, M. F. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 209, p. 369–379, 2016.
- CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARTINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.
- OLIVEIRA, B. G. CARVALHO, J. L. N.; CERRI, C. E. P.; CERRI, C. C.; FEIGL, B. J. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma**, v. 200-201, p. 77–84, 2013.
- DIEKERT, G. R.; JAENCHEN, R. K. T. Nickel, a component of factor F430. **Archives of microbiology**, v. 124, p. 103–106, 1980.
- ESPAÑA-GAMBOA, E. I. MIJANGOS-CORTÉS, J. O.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G. MALDONADO, J. A. D.; ALZATE-GAVIRIA, L. M. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 82, 2012.
- ESPINOSA, A. ROSAS, L.; ILANGO VAN, K.; NOYOLA, A. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 12, p. 121–129, 1995.
- FERMOSO, G. F.; BARTACEKA, J.; JANSENC, S.; LENS, P. N. L. Metal supplementation to UASB Bioreactors; From Cell-Metall Interactions to Full-Scale Application. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3652–3667, 2009.
- FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; KOYAMA, M. H.; ARAÚJO JÚNIOR, M. M.; ZAIAT, M. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy**, v. 89, p. 245–252, 2016.

GUSTAVSSON, J. YEKTA, S. S.; SUNDBERG, C. KARLSSON, A.; EJLERTSSON, J.; SKYLLBERG U.; SVENSSON, B. H. Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation. **Applied Energy**, v. 112, p. 473–477, 2013.

GUSTAVSSON, J.; SVENSSON, B. H.; KARLSSON, A. The feasibility of trace element supplementation for stable operation of wheat stillage-fed biogas tank reactors. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 320–325, 2011.

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

JANKE, L.; LEITE, A. F.; BATISTA, K.; SILVA, W.; NIKOLAUSZ, M.; NELLES, M.; STINNER, W. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. **Bioresource Technology**, p. 1–11, 2015.

KHATRI, S.; W.U, S.; KIZITO, S.; ZHANG, W. LI, J.; DONG, R. Synergistic effect of alkaline pretreatment and Fe dosing on batch anaerobic digestion of maize straw. **Applied Energy**, v. 158, p. 55–64, 2015.

KOSTER, I. W.; LETTINGA, G. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. **Agricultural Wastes**, v. 9, n. 3, p. 205–216, 1984.

L. E. RIPLEY, W. C. BOYLE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. 1986.

LOPES, S. I. C.; CAPELA, M. I.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; VAN DER VEEN, A. LENS, P. N. L. Influence of low pH (6, 5 and 4) on nutrient dynamics and characteristics of acidifying sulfate reducing granular sludge. **Process Biochemistry**, v. 43, n. 11, p. 1227–1238, 2008.

LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A DA. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 525–532, 2003.

KYTHREOTOU, N.; TASSOU, S. A.; FLORIDES, G. An assesment of the biomass potential of Cyprus for energy production. **Energy**, v. 47, p 253-261, 2012.

MARTINS, S. I. F. S.; BOEKEL, M. A. J. S. VAN. Melanoidins extinction coefficient in the glucose / glycine Maillard reaction. v. 83, p. 135–142, 2003.

MENDES, C.; ESQUERRE, K.; MATOS QUEIROZ, L. Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion. **Waste Management**, v. 35, n. 1, p. 89–95, 2015.

MENG, X. et al. Adding Fe0 powder to enhance the anaerobic conversion of propionate to acetate. **Biochemical Engineering Journal**, v. 73, p. 80–85, 2013.

MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T. L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETT, O.; MANTELLATO, P. E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. 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.

NANDY, T.; SHASTRY, S.; KAUL, S. N. Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery. **Journal of Environmental Management**, v. 65, n. 1, p. 25–38, 2002.

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

OLESZKIEWICZ, J. A.; SHARMA, V. K. Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals-A review. **Biological Wastes**, v. 31, n. 1, p. 45–67, 1990.

OLIVEIRA, R. A.; FORESTI, E. Balanço de massa de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 103, p. 807–820, 2004.

PACHECO, T. F. **Fermentação alcoólica com leveduras de características floculantes em reator tipo torre com esocamento ascendente**. Uberlândia: Universidade federal de Uberlândia, 2010.

PATEL, V. B.; PATEL, A. R.; PATEL, M. C.; MADAMWAR, D. B. Effect of metals on anaerobic digestion of water hyacinth-cattle dung. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 43, n. 1, p. 45–50, 1993.

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**, v. 96, n. 3, p. 213–218, 2003.

PEÑA, M. R.; MARA, D. D.; AVELLA, G. P. Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 445–452, 2006.

QIANG, H.; NIU, Q.; CHI, Y.; LI, Y. Trace metals requirements for continuous thermophilic methane fermentation of high-solid food waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 330–336, 2013.

Renewable Fuels Association. Disponível em: <<http://ethanolrfa.org/>>. Acesso em: 2 fev. 2017.

ROMERO-GÜIZA, M. S.; ASTALS, S. MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J. M. Feasibility of coupling anaerobic digestion and struvite precipitation in the same reactor: Evaluation of different magnesium sources. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 542–548, 2015.

SANTANA JÚNIOR, A. E. **Produção de Metano a partir de vinhaça e melaço em reatores UASB termofílicos, em dois estágios**. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - UNESP, Câmpus de Jaboticabal, Jaboticabal, 2013.

SANTANA JÚNIOR, G. L. **Tratamento biológico de elfuentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro. 2010.

SCHMIDT, T.; NELLES, M.; SCHOLWIN, F.; PROTER, J. Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage - Optimization of metal dosing. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 80–85, 2014.

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

SOUZA, S. N. M.; BORSOI, A.; SANTOS, R.F.; SECCO, D.; FRIGO, E. P.; SILVA, M. Production potencial of biogas in sugar and ethanol plants for use in urban buses in Brasil. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 10, p. 908–910, 2012.

SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 7, p. 213–222, 1 abr. 1992.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology e odor/corrosion control for municipalities e industries**. 2008.

TAI, J.; ADAV, S. S.; SU, A.; LEE, D. Biological hydrogen production from phenol-containing wastewater using *Clostridium butyricum*. v. 35, p. 13345–13349, 2010.

TAKASHIMA, M.; SHIMADA, K.; SPEECE, R. E. Minimum requirements for trace metals (iron, nickel, cobalt, and zinc) in thermophilic and mesophilic methane fermentation from glucose. **Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation**, v. 83, n. 4, p. 339–346, 2011.

UNICA, **União das Industrias de Cana de Açúcar**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/>>. Acesso em: 2 fev. 2017.

VAN HAANDEL, A.; VRIEZE, J. D.; VERSTRAETE, W.; SANTOS, V. S. Methanosaeta dominate acetoclastic methanogenesis during high-rate methane production in anaerobic reactors treating distillery wastewaters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 11, p. 1751–1759, 2014.

VIANA, A. B. **Anaeróbio, Tratamento Em, D E Vinhaça Uasb, Reator Carlos, São Amarantes, Rodrigo**. [s.l: s.n.].

VINTILOIU, A.; BOXRIKER, M.; LEMMER, A.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T.; MATHIES E.; RAMHOLD D. Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 436–441, 2013.

WHITMAN, W. B.; WOLF R. S.. Presence of nikcel in fator F430. **Biochemical Biophysical Research Communication**, v. 92, p. 1196–1201, 1980.

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

WU, W.; DUAN, T.; SONG, H.; LI, Y.; YU, A.; ZHANG, L.; LI, A. The effect of continuous Ni(II) exposure on the organic degradation and soluble microbial product (SMP) formation in two-phase anaerobic reactor. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 33, n. li, p. 78–87, 2015.

YU, D.; KUROLA, J. M.; LAHDE, K.; KYMALAINEN, M.; SINKKONEN, A.; ROMANTSCHUK, M. Biogas production and methanogenic archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion processes. v. 143, p. 54–60, 2014.

ZANDVOORT, M. H.; HULLEBUSCH, E. D.; FERMOSO, F. G.; LENS, P. N. L. Trace metals in anaerobic granular sludge reactors: Bioavailability and dosing strategies. **Engineering in Life Sciences**, v. 6, n. 3, p. 293–301, 2006.

ZENG, Y.; LIU, Z.; QIN, Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. v. 162, p. 682–687, 2009.

ZHANG, W.; ZHANG, L.; LI, A. Enhanced anaerobic digestion of food waste by trace metal elements supplementation and reduced metals dosage by green chelating agent [S, S]-EDDS via improving metals bioavailability. **Water Research**, v. 84, p. 266–277, 2015.

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