

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE COBRE, FERRO E
MANGANÊS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE MELAÇO E DE VINHAÇA**

Camila Marques dos Reis da Silva

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia

Rio Claro (SP)

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Camila Marques dos Reis da Silva

MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE
COBRE, FERRO E MANGANÊS NA DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE MELAÇO E DE VINHAÇA

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Engenheiro Ambiental.

Rio Claro - SP
2019

S586m Silva, Camila Marques dos Reis da
Monitoramento das concentrações totais de cobre, ferro e manganês na digestão anaeróbia de melaço e de vinhaça / Camila Marques dos Reis da Silva. -- Rio Claro, 2019
61 f. : il., tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (-) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Marcelo Loureiro Garcia

1. Engenharia Ambiental. 2. Engenharia Sanitária. 3. Química analítica. 4. Digestão anaeróbia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Camila Marques dos Reis da Silva

MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE COBRE, FERRO E MANGANÊS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE MELAÇO E DE VINHAÇA

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Engenheiro Ambiental.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia (UNESP - Rio Claro) - Orientador

Dra. Lauren Nozomi Marques Yabuki (CEA – Rio Claro) - Examinadora

Dr. João Gabriel Thomaz Queluz (CEA – Rio Claro) - Examinador

Rio Claro, 23 de setembro de 2019.



Assinatura da aluna



Assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Sempre sonhei com um mundo melhor (em vários sentidos) e me tornar engenheira ambiental foi a forma que encontrei de contribuir para melhorar a qualidade do meio ambiente e a vida das pessoas.

A Deus, por me auxiliar a trilhar o meu caminho neste mundo.

À minha família, principalmente: minha avó Maria Helena, minha avó Maria Edith, meu irmão Fernando, meu avô João Antônio. À minha mãe, pelo apoio e amor incondicionais e pela confiança no meu sucesso pessoal e profissional. Ao meu pai, que muito contribuiu para eu chegar até aqui. Ao Guilherme, pelo amor, apoio, respeito, tranquilidade e companheirismo.

À tia Luiza por me inspirar e motivar desde o início da minha carreira na área ambiental.

Ao professor Marcelo Loureiro Garcia, pela orientação deste trabalho, pelos ensinamentos transmitidos e pelos conselhos para enfrentar a minha vida profissional.

Ao professor Jamil Viana Pereira por ter me iniciado na pesquisa científica, por sempre ter acreditado em mim e pela amizade.

Ao professor Nelson Callegari Júnior por ter me ensinado a ver as situações de uma nova maneira.

Ao pessoal do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP, especialmente à Dra. Lauren N. M. Yabuki, pelos ensinamentos e conselhos, paciência e pelo auxílio à execução das análises experimentais, e ao professor Amauri Antonio Menegário, pela disponibilização dos laboratórios.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 2017/22108-9, pelo apoio financeiro à realização deste trabalho.

Ao pessoal do LPB da USP de São Carlos, principalmente à Cristiane Arruda e à Mirian Niz pelo fornecimento das amostras dos reatores que estavam operando e pela prontidão em responder dúvidas.

À minha amiga Rivkah Sona, que sempre me apoiou, me motivou e me ouviu com entusiasmo sempre que eu lhe contava dos meus trabalhos científicos.

Aos meus colegas de classe, especialmente à Carla, à Isabela, à Juliana, à Lais, à Sarah, ao Vinicius (Xablau) e à Ana Fegies (Naná) pela amizade e apoio.

Ao pessoal de Ribeirão Preto, meus padrinhos Viviane e Evandro, Ana “loira”, Isabela Reis, Natália Farias e Arlene.

À Rosana Pesce do STAEPE pelo auxílio com os assuntos burocráticos, à professora Selene e à Mariana Betetto.

A todos os meus professores, desde a infância até hoje, por me prepararem para aproveitar cada oportunidade e para enfrentar a vida.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, por proporcionar a minha formação como Engenheira Ambiental.

A todos que cruzaram meu caminho e de alguma forma me ajudaram a concluir esta etapa de minha vida, meus sinceros agradecimentos!

*“(...) A sabedoria está em compreender
as nossas limitações. (...)”*

Carl Sagan, O mundo assombrado pelos demônios.

*“Desistir é uma solução permanente
para um problema temporário.”*

James MacArthur

*“Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma
coisa e esperar resultados diferentes.”*

Albert Einstein

*“De tudo ficaram três coisas:
a certeza de que estamos sempre começando...
a certeza de que é preciso continuar...
a certeza de que seremos ser interrompidos
antes de terminar...
Portanto, devemos:
fazer da interrupção um caminho novo...
da queda, um passo de dança...
do medo, uma escada...
do sonho, uma ponte...
da procura, um encontro!”*

Fernando Sabino

RESUMO

Atualmente, a busca por fontes sustentáveis que supram o aumento da demanda energética mundial é imprescindível, tendo em vista que o uso dos combustíveis fósseis e a emissão excessiva dos gases do efeito estufa impactam diretamente a qualidade do meio ambiente. Diante desse cenário, uma possibilidade é o uso de águas residuárias para produção de bioenergia através de centrais de conversão chamadas biorrefinarias. As biorrefinarias digerem, por meio de processos biológicos anaeróbios, a matéria orgânica presente nas águas residuárias, como a vinhaça, e geram o biogás. A eficiência da biodigestão pode ser influenciada pela quantidade de metais-traço na vinhaça ou no melaço. Dessa forma, as concentrações totais dos metais-traços cobre, ferro e manganês nas águas residuárias foram investigadas neste trabalho. Como resultado, não foi observado uma redução na produção de metano e na eficiência de remoção de matéria orgânica para as seguintes faixas de concentração de entrada de cobre (36,78 a 449,38 $\mu\text{g.L}^{-1}$), ferro (154,61 a 2160,31 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e manganês (25,79 a 391,83 $\mu\text{g.L}^{-1}$), em um reator de leito fixo alimentado com melaço. As faixas das concentrações de cobre, ferro e manganês na vinhaça das correntes de entrada do reator foram, respectivamente, 41,18 a 889,63 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 960,44 a 5952,93 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 228,29 a 2554,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia. Metais-traço. Biogás. Vinhaça. Melaço. Reatores anaeróbios.

ABSTRACT

Nowadays, the search for sustainable sources that supply the increase in world energy demand is essential, considering that the use of fossil fuels and the excessive emission of greenhouse gases directly impact the quality of the environment. In this scenario, an alternative is the use of wastewater for bioenergy production through conversion plants called biorefineries. Biorefineries digest, through anaerobic biological processes, the organic matter present in wastewater, such as vinasse, and generate biogas. The efficiency of digestion may be influenced by the amount of trace metals in vinasse or molasses. Thus, the total concentrations of trace metals copper, iron and manganese in wastewater were investigated in this work. As a result, no reduction in methane production and organic matter removal efficiency was observed for the following input concentration ranges of copper (36.78 to 449.38 $\mu\text{g.L}^{-1}$), iron (154.61 to 2160.31 $\mu\text{g.L}^{-1}$) and manganese (25.79 to 391.83 $\mu\text{g.L}^{-1}$) in a fixed bed reactor fed with molasses. The ranges of copper, iron and manganese concentrations in the vinasse of the reactor input currents were, respectively, 41,18 to 889,63 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 960,44 to 5952,93 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 228,29 to 2554,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Keywords: Anaerobic digestion. Trace metals. Biogas. Sugarcane vinasse. Sugarcane molasses.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVOS.....	10
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	10
3.1 A poluição e a energia renovável.....	10
3.2 Caracterização da vinhaça e do melaço.....	11
3.3 Tratamento das águas residuárias e os metais-traços.....	14
4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	16
5 CRONOGRAMA.....	20
6 METODOLOGIA.....	21
6.1 Análises.....	22
6.2 Obtenção das amostras e reatores estudados.....	23
6.3 Preparo das amostras e digestão ácida.....	24
6.4 Cálculos.....	29
6.5 Interferência em ICP-OES.....	31
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
7.1 Melaço de cana-de-açúcar.....	33
7.2 Vinhaça de cana-de-açúcar.....	42
7.3 Comparação entre o melaço e a vinhaça.....	50
8 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho, intitulado “Monitoramento das concentrações totais de cobre, ferro e manganês na digestão anaeróbia de melaço e de vinhaça” é apresentado como trabalho de conclusão do curso (TCC) de graduação em Engenharia Ambiental, do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) - Rio Claro (SP), pela aluna Camila Marques dos Reis da Silva, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia, docente e pesquisador no Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM/IGCE/UNESP). Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP - Rio Claro (SP) e esteve vinculado ao projeto de iniciação científica intitulado “Influência dos elementos-traço cobre, ferro e manganês na geração de biogás a partir do tratamento de vinhaça”, financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 2017/22108-9.

No Brasil, a produção de biocombustível a partir da cana-de-açúcar desenvolveu-se de maneira impressionante, permitindo a substituição dos combustíveis fósseis em uma parte do mercado consumidor (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2016). Entretanto, a produção de etanol gera uma água residuária, a vinhaça, que tem composição complexa e pode causar grandes impactos ambientais: 1) se houver lançamento clandestino/irregular da vinhaça em rios, pode causar desde o declínio da qualidade da água até a eutrofização, sendo necessários métodos cada vez mais sofisticados para tratamento desta água pela cidade a jusante que a utilizará para seu abastecimento; 2) se a vinhaça for utilizada para fertirrigação do solo de maneira inadequada pode resultar em salinização e infertilidade do solo (KIANG, BASSO, SOTO, 2017). O melaço, resíduo da centrifugação da fabricação de açúcar, também pode prejudicar a qualidade da água e ecossistema aquático, porém, na maioria das vezes é reinserido no processo de fabricação do etanol (FUESS, GARCIA, 2012).

O tratamento anaeróbio das águas residuárias em biorreatores busca minimizar os impactos ambientais descritos e oferece como produtos: água para reúso, água para lançamento em corpos hídricos após tratamento adicional dependendo da classe de enquadramento do rio e geração de biogás, além de vantagem econômica (MORAES et al., 2014). O biogás, composto principalmente por metano, pode ser utilizado para gerar energia elétrica e obter créditos de carbono, contribuindo para o reequilíbrio dos ciclos de matéria e energia (SZYMANSKI, BALBINOT, SCHIRMER, 2010; DEUBLEIN, STEINHAUSER,

2011).

Como a velocidade de biodegradação anaeróbia nos reatores é influenciada pela quantidade de metais-traço presentes nas águas residuárias, o presente trabalho abrangeu estudos teóricos e análises laboratoriais para determinar as concentrações totais dos metais-traço cobre, ferro e manganês contidos nas correntes afluentes e efluentes de dois reatores metanogênicos estudados, sendo um alimentado com amostras de vinhaça e o outro com amostras de melaço, visando favorecer a eficiência da produção de energia na forma de biogás. Foram selecionados estes três metais, pois são os metais encontrados em maiores concentrações nos solos tropicais brasileiros e, conseqüentemente, na vinhaça e no melaço.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi monitorar as concentrações totais dos metais-traço cobre, ferro e manganês nas correntes afluentes e efluentes dos reatores metanogênicos e investigar uma possível relação de influência entre a concentração dos metais cobre ferro e manganês e o desempenho do tratamento anaeróbio em biorreatores de melaço e de vinhaça de cana-de-açúcar, de modo que favorecesse a eficiência da produção de biogás.

Este trabalho também apresentou como objetivos:

- Aprofundar o conhecimento do processo anaeróbio com foco na caracterização química inorgânica dos metais cobre, ferro e manganês presentes na vinhaça e no melaço;
- Ampliar os conhecimentos em áreas mais específicas correlatas à Engenharia Ambiental, complementando e expandindo a formação acadêmica.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 A poluição e a energia renovável

A poluição é um problema crescente com impacto direto na qualidade do meio ambiente e de vida da população, pois, hoje, há um enorme desequilíbrio entre a quantidade de resíduos gerados pela sociedade e a capacidade de ciclagem do meio (CALIJURI, CUNHA, MOCCELLIN, 2013; GEYER, JAMBECK, LAW, 2017, KAMPA, CASTANAS, 2008). Como, a matéria é apenas transformada, todos os processos e atividades humanas

geram resíduos, os quais podem contaminar os solos, a água e o ar e, consequentemente, afetar a vida das pessoas (BRAGA et al., 2005; SCHWARZENBACH et al., 2010; AKINBILE, YUSOFF, 2011; LI et al., 2014).

O consumo de combustíveis fósseis é responsável por grande parte da poluição ambiental e, desde o século passado, a humanidade vem sofrendo os efeitos negativos do seu uso, como, por exemplo, as mudanças climáticas associadas ao aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera terrestre (NASA, 2019; IPCC, 2014; KAMPA, CASTANAS, 2008). Neste cenário, uma alternativa à dependência dos combustíveis fósseis do modelo econômico atual e à crescente demanda energética é a produção de energia a partir da biomassa (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016).

O uso de biomassa como fonte de energia renovável está diretamente relacionado com o ciclo do carbono, pois reduz a emissão de gases do efeito estufa por meio do sequestro de carbono pelas culturas e da substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis (CALIJURI, CUNHA, MOCCELLIN, 2013; FUESS, GARCIA, 2014). No Brasil, a produção de biocombustível a partir da cana-de-açúcar desenvolveu-se de maneira impressionante, em 2015 o estado de São Paulo produziu 13,7 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e, para cada litro de etanol produzido, gerou 11,8 litros de vinhaça (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2016; TORQUATO, JESUS, 2015; CAVALHEIRO et al., 2012). Assim, mesmo com as vantagens do uso do etanol, a enorme quantidade de vinhaça produzida pode contribuir para o aumento da poluição, se tornando um empecilho.

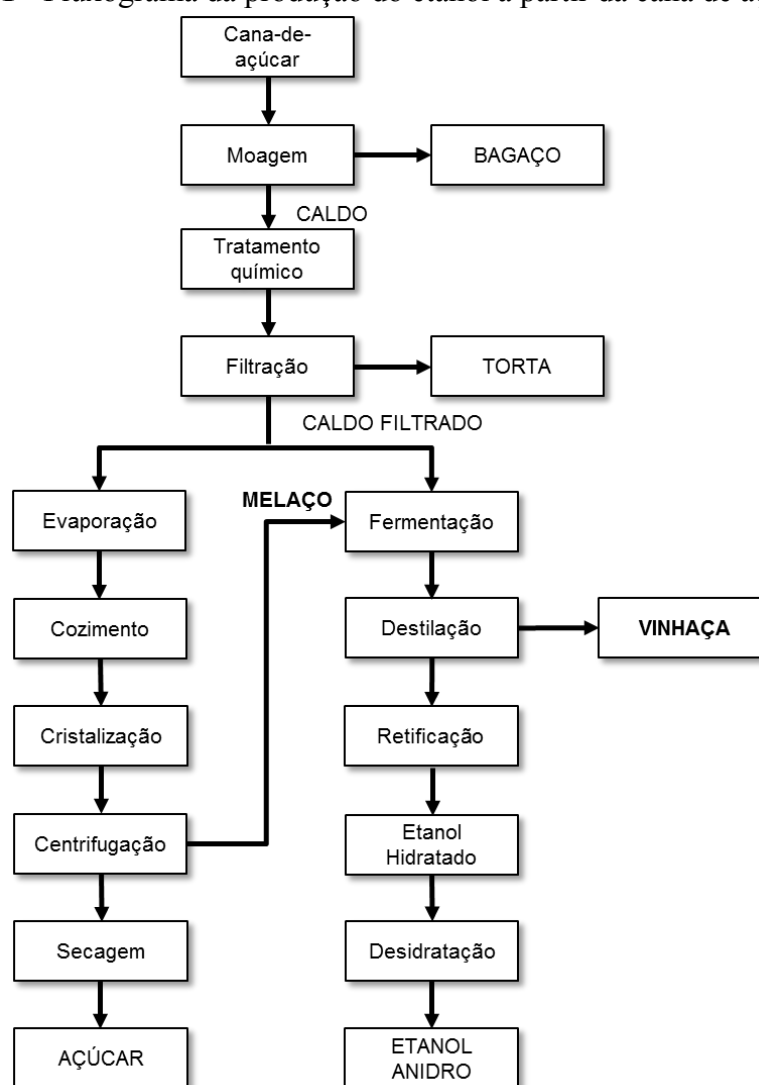
3.2 Caracterização da vinhaça e do melaço

A vinhaça é uma água residuária marrom-escura do processo de destilação da produção de etanol com elevada carga orgânica (Figura 1) (FUESS, GARCIA, 2014). As características físico-químicas da vinhaça, apresentadas na Tabela 1, podem ser influenciadas por diversos fatores: i) matéria prima utilizada no processo de fermentação (melaço, suco ou uma mistura destes materiais); ii) tipo de solo, iii) espécie da cana, iv) método de cultivo e v) processo utilizado para moer; porém, sempre apresenta alta DBO (Demanda Bioquímica de

Oxigênio) e concentrações significativas de macronutrientes e metais-traços (SANTOS, BORÉM, CALDAS, 2012; CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

Uma forma de empregar a enorme quantidade de vinhaça gerada pela produção de etanol é através da fertirrigação do solo. A fertirrigação do solo é uma técnica que requer pouco investimento, porém, é necessário um pré-tratamento desta água residuária antes da sua aplicação para não impactar os corpos d'água e o próprio solo, uma vez que a época de aplicação da vinhaça coincide com a época da seca podendo resultar na salinização deste solo (KIANG, BASSO, SOTO, 2017; SOTO, BASSO, KIANG, 2017; CETESB, 2015). Por isso, pode-se optar por realizar pré-tratamento anaeróbio da vinhaça e gerar biogás, sem comprometer as características de fertilização (MORAES et al., 2014).

Figura 1 - Fluxograma da produção do etanol a partir da cana de açúcar.



Fonte: adaptado de Seabra (2008).

Tabela 1- Características físico-químicas da vinhaça (média de 64 amostras de 28 usinas do Estado de São Paulo).

Parâmetros	Valores		
	Mínimos	Médios	Máximos
pH	3,50	4,15	4,9
Temperatura (°C)	65	89,16	110,5
DBO (mg/L)	6680	16950	75330
DQO* (mg/L)	9200	28450	97400
Sólidos totais (mg/L)	10780	25155	39680
Cálcio (mg/L CaO)	71	515	1096
Cloreto (mg/L Cl)	480	1218,91	2300
Cobre (mg/L CuO)	0,5	1,2	3
Ferro (mg/L Fe₂O₃)	2	25,17	200
Fósforo total (mg/L P ₂ O ₅)	18	60,41	188
Magnésio (mg/L MgO)	97	225,64	456
Manganês (mg/L MnO)	1	4,82	12
Nitrogênio (mg/L N)	90	356,63	885
Nitrogênio amoniacal (mg/L N)	1	10,94	65
Potássio total	814	2035,89	3852
Sódio (mg/L Na)	8	51,55	220
Sulfato (mg/L SO ₄)	790	1537,66	2800
Sulfito (mg/L SO ₄)	5	35,90	153
Zinco (mg/L ZnO)	0,7	1,7	4,6

*Demanda Química de Oxigênio. Fonte: adaptado de Mutton, Rossetto e Mutton (2010).

Inserida no setor sucroalcooleiro, a produção de açúcar também gera um resíduo orgânico, o melaço, que pode ser utilizado no tratamento anaeróbico para geração de biogás (PUGLIANO et al., 2014; JANKE et al., 2015). O melaço de cana-de-açúcar, líquido viscoso e com alto teor de açúcares, é um subproduto da etapa de centrifugação no processo de fabricação de açúcar cristalizado ou melado ou da refinação do açúcar bruto (Figura 1)

(DETMAN et al., 2017, ANVISA, 1978). No Brasil, são produzidos cerca de 50 quilos de melaço por tonelada de cana-de-açúcar processada, contendo altos níveis de DBO e DQO (EMBRAPA, 2017; LI et al., 2007; WILKIE et al., 2000).

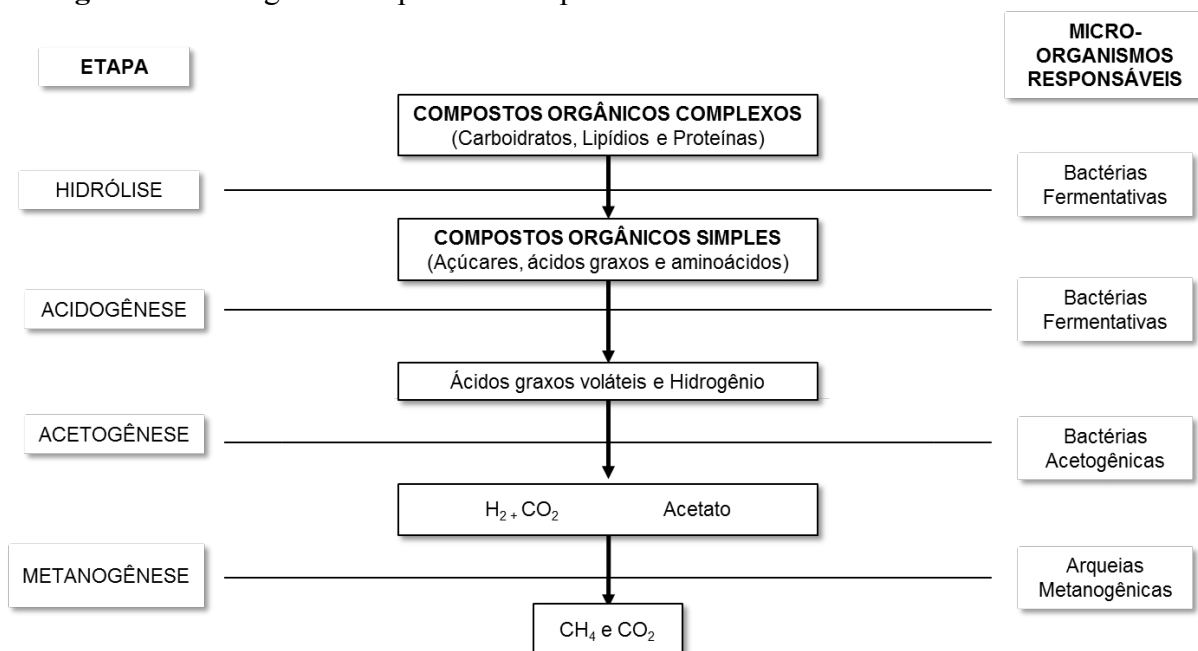
3.3 Tratamento das águas residuárias e os metais-traços

O tratamento das águas residuárias, realizado em estações de tratamento de águas residuárias (ETAR), ou de esgoto (ETE), com o objetivo de remover a matéria orgânica, nutrientes, patógenos e outras substâncias, evita a poluição do solo e das águas subterrâneas e superficiais, danos aos ecossistemas e a dispersão de doenças (VON SPERLING, 2005). Na ETAR, o tratamento da água residuária pode ser anaeróbio e/ou aeróbio. O processo de tratamento em reatores anaeróbios, quando comparado com o processo aeróbio, apresenta as vantagens de: 1) baixo consumo de energia; 2) baixa produção de lodo; 3) consumo da matéria orgânica presente na vinhaça e no melaço pelas bactérias anaeróbias obrigatórias e facultativas e as arqueas metanogênicas e geração de biogás, o que permite a lucratividade em uma biorrefinaria (RAJESHWARI et al., 2000; LI et al., 2007; CHERNICHARO, 1997).

Biorrefinarias são centrais de conversão de matéria orgânica em biocombustíveis que utilizam diversos tipos de biomassas para gerar energia, resultando em diversos benefícios econômicos e ambientais (EMBRAPA, 2011; CAVALETT et al., 2012). O conceito de biorrefinaria pode ser aplicado no tratamento biológico da vinhaça e do melaço para geração de biogás, uma vez que a ambos têm elevada carga orgânica e a rede de instalações para geração de produtos e subprodutos de alto valor agregado é uma estação de tratamento com suas etapas e reatores (JANKE et al., 2016; FUESS et al., 2018). O tratamento anaeróbio da vinhaça apresenta uma conversão de aproximadamente 50% da DQO total da vinhaça em biogás e o tratamento anaeróbio do melaço proporciona uma remoção de 13% da DQO do melaço (PUGLIANO et al., 2014; HAN et al., 2012).

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre em um sistema anaeróbio como os reatores em quatro etapas principais: i) Hidrólise; ii) Acidólise, iii) Acetogênese e iv) Metanogênese (Figura 2) e depende dos fatores: 1) temperatura; 2) carga tóxica; 3) sobrecarga hidráulica; 4) nutrientes; 5) pH e alcalinidade; 6) atividade metanogênica (CHERNICHARO, 1997; CHEN, CHENG, CREAMER, 2008; RAJAGOPAL, MASSÉ, GURSHARAN, 2013).

Figura 2 - Fluxograma simplificado do processo de conversão em sistemas anaeróbios.



*Este é um fluxograma simplificado, algumas vias metabólicas, conversões e micro-organismos foram ocultados.

Fonte: adaptado de Chernicharo (1997, p.25).

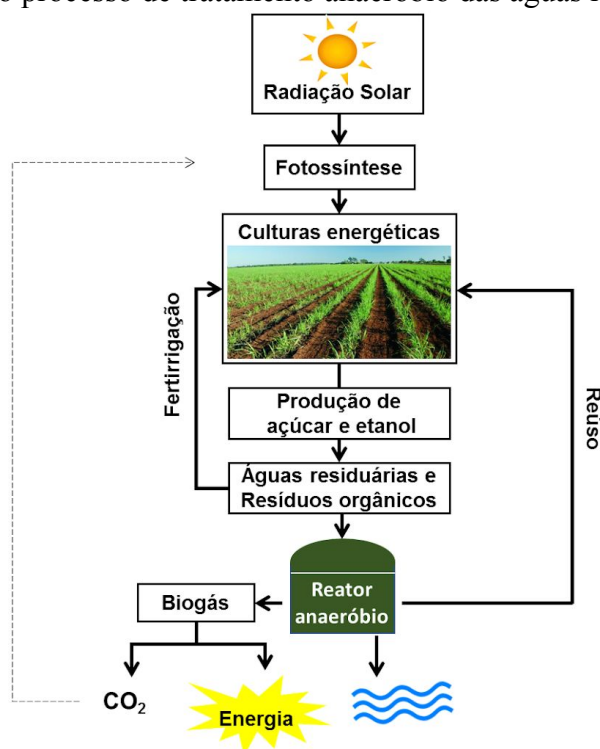
A velocidade de biodegradação anaeróbia está relacionada com a concentração de metais-traço que estimulam a atividade metanogênica evitando a maior acumulação de ácidos gordurosos voláteis no reator e, quando há deficiência dos metais, o crescimento dos microrganismos no reator é limitado, podendo levar à instabilidade ou falha do processo (CHOONG et al., 2016; JANKE et al., 2016; FERMOSO et al., 2008; FERMOSO et al. 2009; THANH et al., 2016). Portanto, o estudo das concentrações totais dos metais-traço e sua correlação com a geração de biogás é de extrema importância.

Em especial, foram selecionados os metais cobre, ferro e manganês, para realização deste estudo, pois, depois dos macronutrientes, são estes metais inorgânicos (micronutrientes) que estão presentes em maior concentração nos solos tropicais brasileiros (COSTA et al., 2016; COSTA et al., 2002) e, conseqüentemente, na vinhaça e no melaço (Tabela 1, seção 3.2, MUTTON, ROSSETTO, MUTTON, 2010; VALDUGA et al., 2007). Sendo assim, é de grande interesse conhecer as concentrações destes metais-traço devido à influência que desempenham, junto com as condições operacionais e configurações das estações de tratamento, nos mecanismos de sorção, fotodegradação, volatilização, transformações

químicas e biológicas dos compostos, entre outros (AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO, 2013).

De maneira sucinta, o fluxograma da Figura 3 apresenta a conexão entre os principais pontos envolvidos neste trabalho que focou no monitoramento de reatores anaeróbios.

Figura 3 - Fluxograma dos ciclos do carbono, energia e água envolvidos no uso de biomassa e no processo de tratamento anaeróbio das águas residuárias.



Fonte: A autora, 2019.

4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR

As amostras de melaço e de vinhaça bruta utilizadas neste trabalho são provenientes da Usina São Martinho (USM), unidade da cidade de Pradópolis, estado de São Paulo, Brasil, e foram coletadas entre 2015 e 2017. Sendo assim, considerando a importância da área de cultivo da cana-de-açúcar na determinação das concentrações de metais na vinhaça e no melaço será apresentada nesta seção uma breve caracterização das áreas de cultivo da USM - Pradópolis.

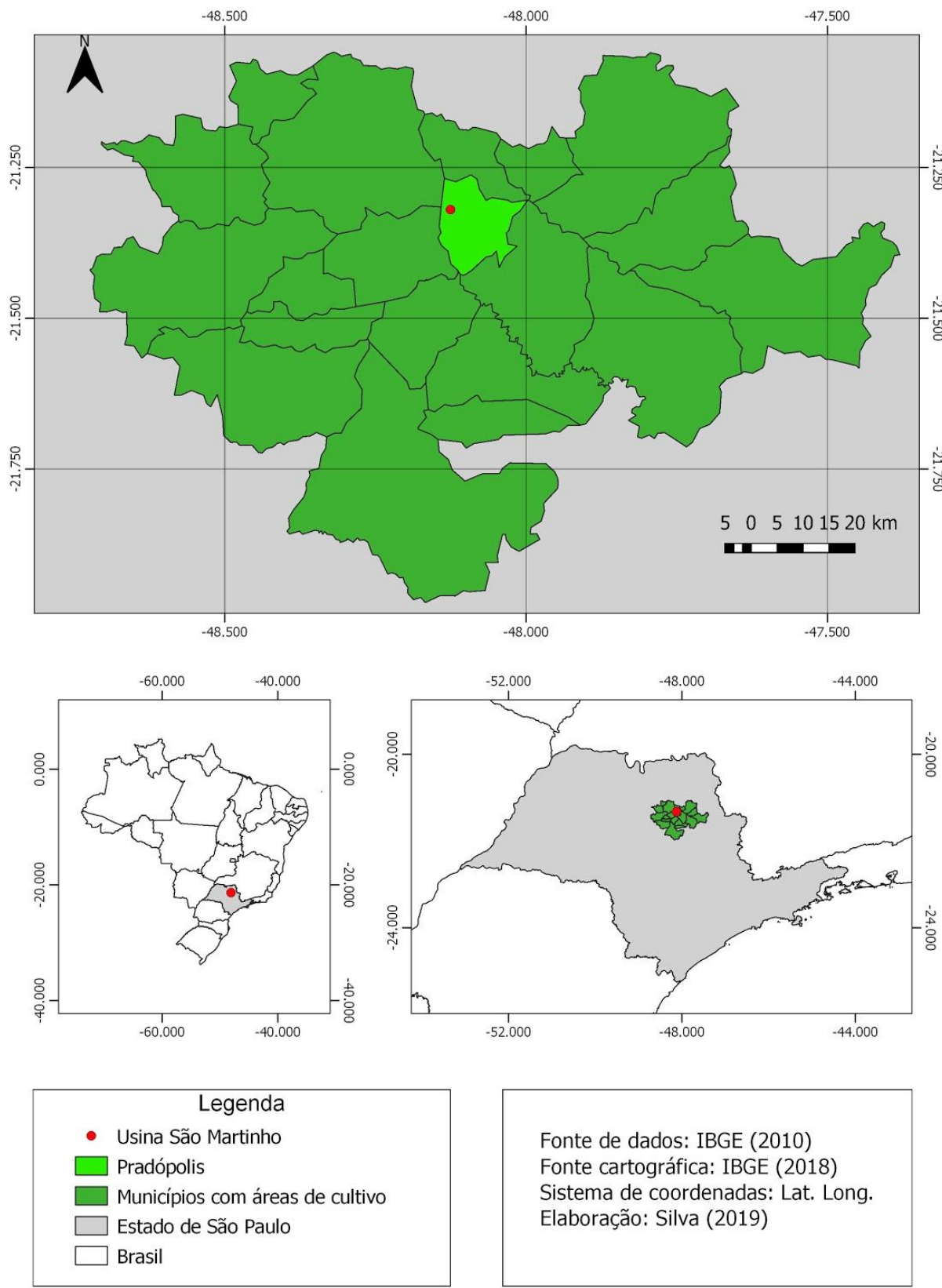
As áreas de cultivo de cana-de-açúcar da USM dividem-se em próprias, de parceiros e de fornecedores e estão localizadas no entorno da Usina (sede), situada no município de Pradópolis, em 19 outros municípios (Tabela 2 e Figura 4) (TN AMBIENTAL, 2017).

Tabela 2- Municípios em que há cultivo de cana-de-açúcar e operação da USM.

Municípios	Área do município (km²)	Área com cultivo de cana e atividades correlatas (km²)	População (hab.)
Araraquara	1 003,625	131,030	233.744
Barrinha	146,567	133,330	32.434
Cravinhos	311,341	105,080	34.998
Dobrada	150,085	37,730	8.846
Dumont	110,866	87,380	9.708
Guariba	270,454	249,150	39.714
Guatapar	412,637	417,020	7.602
Jaboticabal	706,499	587,730	76.864
Luís Antnio	597,617	422,580	14.592
Mato	527,012	26,570	82.702
Monte Alto	347,119	77,900	50.216
Motuca	229,426	234,020	4.720
Pradópolis	167,16	165,060	21.110
Ribeirão Preto	650,366	173,050	694.534
Rincão	313,422	313,700	10.786
Santa Ernestina	134,964	20,190	5.611
Santa Lúcia	152,314	0,005	8.779
São Simão	617,964	22,860	15.257
Taiva	132,157	29,170	5.568
Taquaritinga	594,224	76,000	56.984
Total	6572,194	3309,55	1.414.769

Fonte: IBGE (2018) e TN AMBIENTAL (2017).

Figura 4 - Localização da USM de Pradópolis.



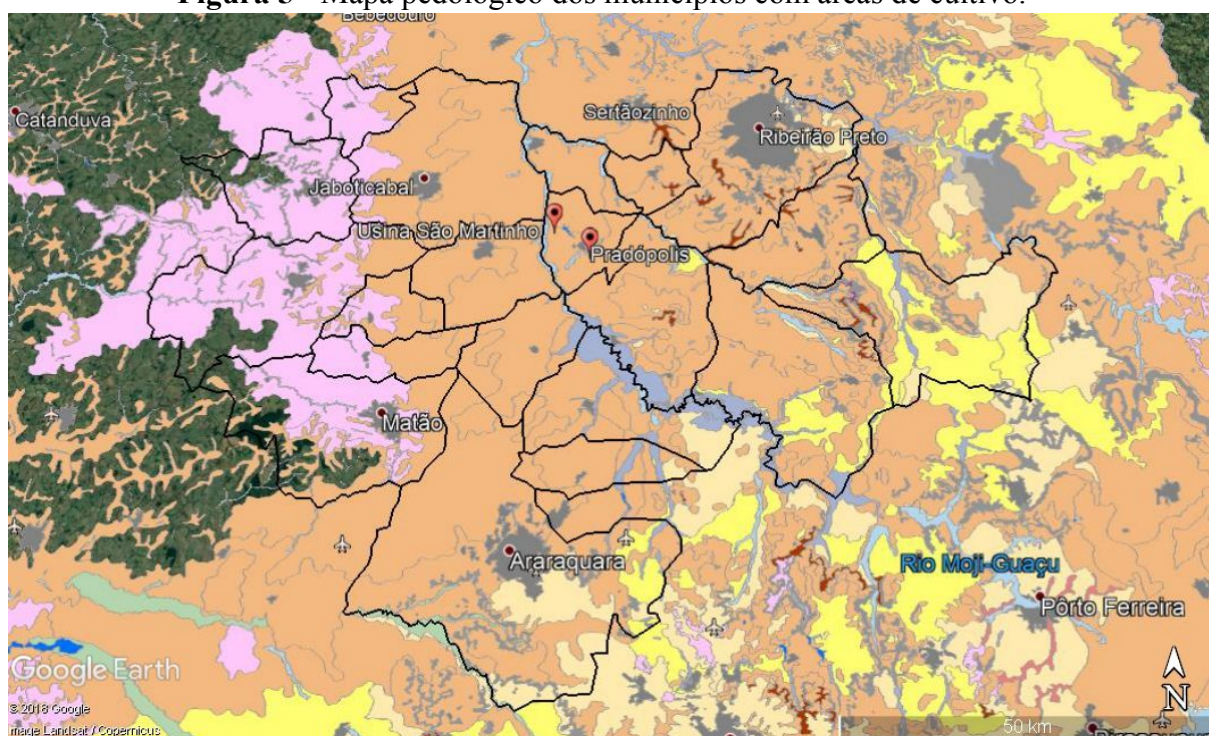
A área do entorno da USM situa-se na Bacia Sedimentar do Paraná e abrange as Formações Serra Geral, Botucatu e Pirambóia do Grupo São Bento; Formação Adamantina do Grupo Bauru e sedimentos aluvionares e indiferenciados (CPRM, 2019). Constituindo o Grupo São Bento, as Formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral possuem registros de sedimentação continental em clima árido e semiárido que foram encerradas por magmatismo basáltico (ZAINE, 1994). Na Era Mesozóica houve a sedimentação flúvio-eólica nas Formações Pirambóia e Botucatu por materiais arenosos e a extrusão dos derrames de basalto da Formação Serra Geral (ZAINE, 1994).

A Formação Serra Geral corresponde a um derrame de lavas basálticas com intercalações de lentes, diques de diabásio e camadas arenosas que recobrem as formações gondwânicas da Bacia Sedimentar do Paraná (SCHNEIDER et al., 1974). A Formação Pirambóia apresenta arenitos de granulação de fina a média, grãos de quartzo brilhantes subarredondados a angulosos, com raras intercalações de camadas centimétricas de siltitos e argilitos marrons, maciços ou laminados (MASSOLI, 2007; CÔRTEZ, PERINOTTO, 2015). A Formação Botucatu apresenta arenitos avermelhados, róseos e esbranquiçados com granulação fina a média, grãos bem selecionados e arredondados foscos e alta esfericidade; os arenitos são friáveis ou silicificados (MASSOLI, 2007; CÔRTEZ, PERINOTTO, 2015).

Os principais tipos de solo encontrados nas áreas de entorno da USM são: i) Latossolos Vermelho; ii) Latossolos Vermelho-Amarelo; iii) Neossolos quartzarênicos; iv) Argissolos vermelho-amarelos; v) Neossolos litólicos; vi) Nitossolos vermelhos e vii) Gleissolos háplicos (Figura 5) (IF, 2017). Assim, as áreas de cultivo da USM de Pradópolis estão localizadas em sua maior parte sobre Latossolos vermelho.

Os Latossolos vermelho são solos homogêneos, profundos e bem drenados com pouca diferenciação entre os horizontes e cor e formados a partir de rochas basálticas que possuíam como cobertura vegetal original a Mata Atlântica (SOUSA, LOBATO, 2017; COSTA et al., 2002). Por apresentarem boas propriedades físicas e terem capacidade produtiva estável ao longo do cultivo se aplicado o manejo adequado, sua vegetação original foi substituída por intensa agricultura, na área em questão deste trabalho foi substituída por monocultura de cana-de-açúcar (CORÁ et al., 2004).

Figura 5 - Mapa pedológico dos municípios com áreas de cultivo.



- Limite dos municípios com áreas de cultivo
- Latossolos vermelhos
- Latossolos vermelho-amarelos
- Argissolos vermelho-amarelos
- Neossolos quartzarênicos
- Neossolos litólicos ou malha urbana
- Gleissolos háplicos
- Nitossolos vermelhos

Fonte: adaptado de Instituto Florestal (2017).

5 CRONOGRAMA

O cronograma para a elaboração deste TCC foi executado conforme o proposto (Quadro 1). Dessa maneira, na primeira etapa foi feita a execução dos procedimentos experimentais das amostras de melaço no CEA. Em seguida, os dados experimentais foram analisados, aferindo relações gráficas entre a concentração dos metais-traço em estudo e a eficiência da geração de biogás. Na sequência, as mesmas etapas forem executadas para as amostras de vinhaça. A pesquisa bibliográfica foi realizada durante todo o período de execução deste trabalho.

Quadro 1 - Cronograma das atividades do trabalho de formatura.

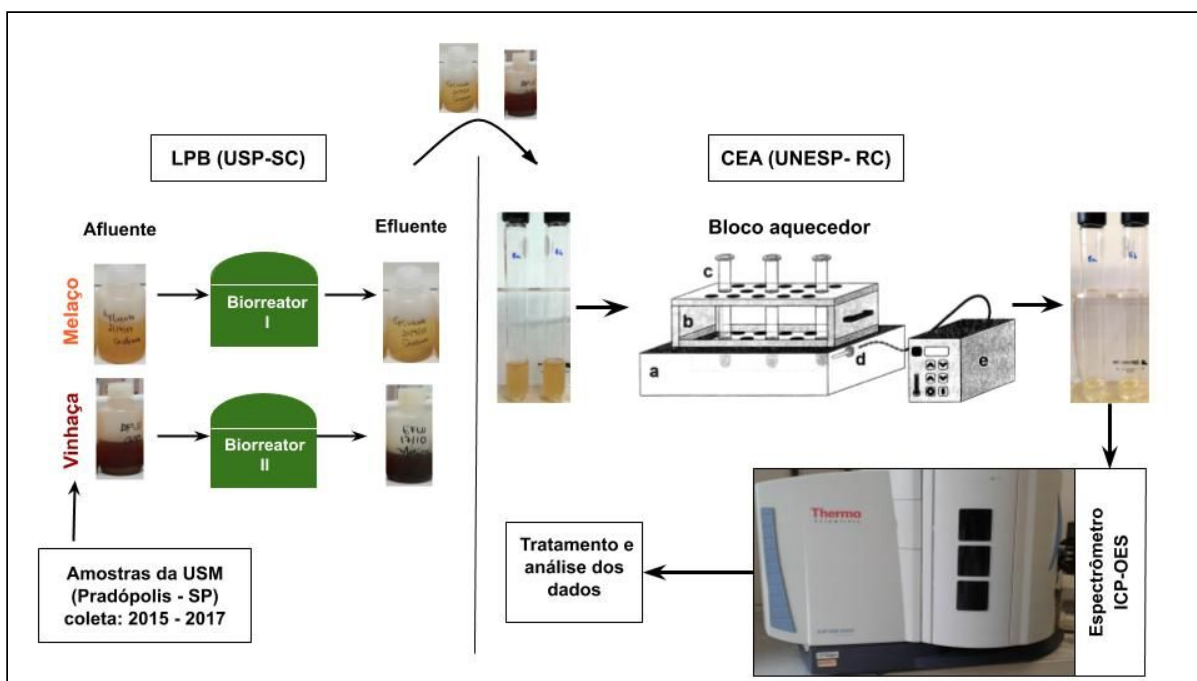
Atividades	Fases do projeto									
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out
Instalação	X									
Revisão Bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X		
Supervisão do Prof. Marcelo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Digestão das amostras		X	X	X	X	X	X			
Análise dos metais- traço (Fe, Cu, Mn)		X	X	X	X	X	X			
Tratamento dos dados experimentais			X	X	X	X	X	X		
Redação do TCC e revisões				X	X	X	X	X		X
Apresentação oral do Trabalho de Formatura e entrega final									X	X

6 METODOLOGIA

De maneira geral, a metodologia seguiu a seguinte sequência (Figura 6): inicialmente ocorreu a coleta das amostras na USM e as mesmas foram levadas até o Laboratório de Processos Biológicos (LPB/EESC/USP de São Carlos), onde dois reatores metanogênicos foram operados. Então, **foram coletadas** amostras nas correntes de entrada e saída de cada reator, sempre que havia uma nova alimentação do reator ou alteração na operação. Em cada data de amostragem era feita a coleta da corrente afluenta e efluente, então para a mesma data tínhamos uma amostra de entrada e uma amostra de saída do reator. No total foram coletadas para o melaço 15 amostras da corrente afluenta do reator e 15 da corrente efluente e para a vinhaça 4 amostras da corrente afluenta do reator e 16 da corrente efluente.

As amostras foram trazidas para o Centro de Estudos Ambientais (CEA/IGCE/UNESP, Rio Claro-SP), onde determinou-se as concentrações total de Cu, Fe e Mn presentes nas correntes por meio de digestão ácida das amostras por bloco aquecedor a 150°C, seguida de análise no espectrômetro ICP-OES. Por fim, foi feito o tratamento e a análise dos dados.

Figura 6 - Fluxograma de execução da metodologia.



Fonte: A autora, 2019.

6.1 Análises

As determinações analíticas dos biorreatores foram realizadas no LPB e a digestão das amostras e a determinação da concentração dos metais-traço Cu, Fe e Mn foram realizadas no CEA (IGCE/UNESP, Rio Claro-SP).

Nas amostras afluentes e efluentes dos dois reatores pesquisados foram feitas análises físico-químicas para pH, DQO, SSV e SST segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e Blundi e Gadêlha (2001). Continuamente monitorou-se a vazão de biogás com auxílio de um gasômetro Ritter®. A análise da composição do biogás - hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂), metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂) foi realizada utilizando um cromatógrafo gasoso (GC 2014AT, Shimadzu®), equipado com detector de condutividade térmica, com coluna, Carboxen® 1010 Plot 30 m x 0,53 mm de diâmetro interno x 40,0 µm de espessura de filme) e tendo como gás de arraste o argônio (ADORNO et al., 2014; PERNA et al., 2013).

No CEA, a concentração total dos metais foi analisada por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (iCAP 6000 Series, Thermo Scientific)

(Figura 7), após prévia digestão ácida em sistema aberto por bloco aquecedor, descrita na seção 6.3 (DIMPE et al., 2014; DIMPE et al., 2015; KRUG, ROCHA, 2016).

Figura 7 - Espectrômetro ICP OES utilizado.



Fonte: A autora, 2019.

As condições operacionais do espectrômetro ICP OES foram: i) radio frequência (RF): 27MHz, ii) potência de 1150 W, iii) vazão do gás (argônio) do plasma: 10 L.min⁻¹; iv) vazão do gás (argônio) auxiliar: 0.5 L.min⁻¹, v) vazão do gás (argônio) de nebulização: 0.5 L.min⁻¹, vi) vazão de introdução da amostra: 3.0 mL.min⁻¹, vii) câmara de nebulização: ciclônica e nebulizador: V-groove (Glass Expansion). Os limites de detecção (LD) dos metais analisados Cu, Fe e Mn, calculado através da fórmula apresentada na seção 6.4, foram 0,19; 0,55 e 0,12, respectivamente. Soluções fortificadas com padrão multielementar, ou seja, amostras com concentrações conhecidas, foram utilizadas para verificar a exatidão analítica.

6.2 Obtenção das amostras e reatores estudados

As amostras de melaço e vinhaça bruta utilizadas neste trabalho são provenientes da USM (Pradópolis, São Paulo, Brasil) e foram coletadas na Usina entre 2015 e 2017, conforme desenvolvimento dos estudos no LPB, em reservatórios plásticos de polipropileno, mantidos em freezer (-20°C) antes do uso nos reatores, a fim de preservar as características físico-químicas do efluente.

Para a análise das concentrações totais dos metais, as amostras de melaço foram obtidas nas correntes de entrada e saída do reator metanogênico de leito fixo (ASTBR- MI)

com espuma de poliuretano fixa em tela de aço inoxidável, com um volume útil de 1,65 L, diâmetro interno de 60 mm, 800 mm de comprimento total, 500 mm de comprimento do leito e fluxo ascendente. O reator foi operado à 55°C em nove fases com carga orgânica volumétrica (COV) de entrada fixa e igual a 10 g.L⁻¹.d⁻¹ e o tempo de detenção hidráulica (TDH) constante e igual a 28 h (OLIVEIRA, 2018).

O reator ASTBR- MI foi operado por **188 dias**, os metais foram monitorados por **94 dias**, neste intervalo de tempo foram coletadas no total 15 amostras da corrente afluyente do reator e 15 da corrente efluente e a alimentação do reator foi realizada com diluição de 12 g.L⁻¹ de melaço em água de abastecimento. Houve adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), com concentração variando de 1,00 a 0,00 gNaHCO₃.g⁻¹DQO no reator, solução de nutrientes e solução de vitaminas durante a sua operação (OLIVEIRA, 2018).

As amostras de vinhaça foram coletadas do reator metanogênico de leito fixo estruturado (ASTBR- M1) com espuma de poliuretano fixa em aço inoxidável, com um volume útil, já com o leito de espuma, de 2,4 L, diâmetro interno de 72 mm, diâmetro externo de 75 mm e 800 mm de comprimento. O reator foi operado por **172 dias** à 70°C, com COV de entrada variando entre 3,3 e 6,9 g.L⁻¹.d⁻¹ e com adição de bicarbonato de sódio como alcalinizante em todo o período operacional (0,18 - 1 gNaHCO₃.gDQOsolúvel⁻¹), TDH variável de 4-7 dias (NIZ, 2019). Neste reator, os metais foram monitorados por **144 dias**, neste intervalo de tempo foram coletadas no total 4 amostras da corrente afluyente do reator e 16 da corrente efluente.

6.3 Preparo das amostras e digestão ácida

As amostras de melaço/vinhaça foram retiradas diretamente das correntes afluentes e efluentes do reator, acondicionadas em recipientes plásticos e armazenadas em uma geladeira (4°C) até serem digeridas (Figuras 8 e 9).

O procedimento da digestão foi executado segundo Dimpe et al. (2014) e Krug e Rocha (2016). O volume de 10 mL da amostra de águas residuárias foi colocado em um tubo de vidro de borosilicato graduado. Adicionou-se 3mL da mistura ácida: água régia (HCl:HNO₃, proporção 3:1) e a mistura (amostra de água residuária e água régia com volume total de 13 mL) foi deixada durante a noite à temperatura ambiente. No dia seguinte, a amostra foi digerida em bloco de aquecedor durante aproximadamente 4 horas a temperatura

máxima de 150°C. Os tubos de digestão no bloco foram tampados para reduzir a perda de analito devido à vaporização da amostra (PINHEIRO et al., 2014). A água régia foi escolhida como mistura ácida, pois tem se mostrado mais eficiente que outras para remover compostos orgânicos (THANH et al, 2016; USEPA 3050B, 1996; STANDARD, 2000).

Figura 8 - Amostras de melaço de cana-de-açúcar afluente e efluente.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 9 - Amostras de vinhaça de cana-de-açúcar afluente e efluente.

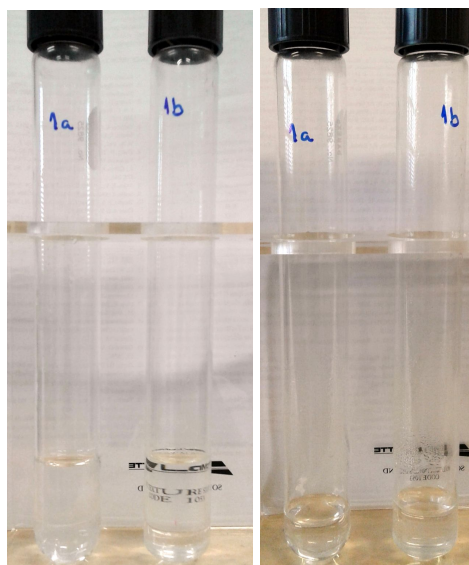


Fonte: A autora, 2019.

As amostras foram digeridas em duplicata para cada procedimento para quantificar a proximidade (precisão) dos resultados obtidos nas mesmas condições. A validação do método de digestão foi realizada com soluções chamadas branco (porção de água ultrapura processada exatamente como a amostra, incluindo exposição a todos os equipamentos, vidros, procedimentos e reagentes) (Figura 10), branco fortificado (porção de água ultrapura processada exatamente como a amostra, na qual é adicionada uma quantidade conhecida dos metais) (Figura 11), e amostra fortificada (processamento padrão da amostra seguida de adição de uma quantidade conhecida dos metais) (Figura 12) (ZHANG, 2007).

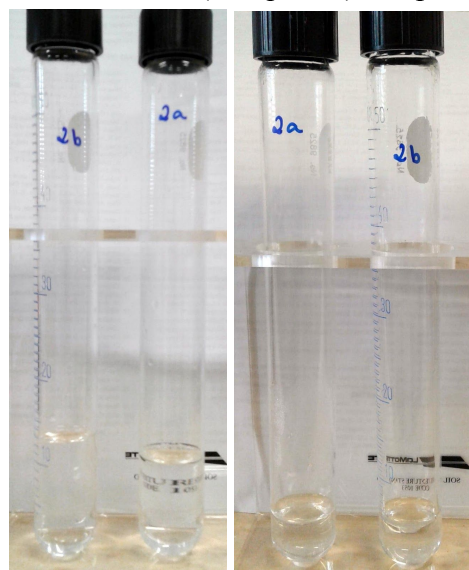
Durante a digestão observou-se a evolução dos estágios da digestão, o branqueamento indicou o consumo da matéria orgânica e ocorreu redução do volume nos tubos de vidro (Figuras 13, 14, 15 e 16). Após a digestão, o conteúdo dos tubos de vidro (5mL) foi transferido para tubos de polipropileno e diluído com água ultrapura até o volume de 30 mL no caso das amostras e até o volume de 15 mL no caso do branco.

Figura 10 - Branco antes (à esquerda) e depois (à direita) da digestão.



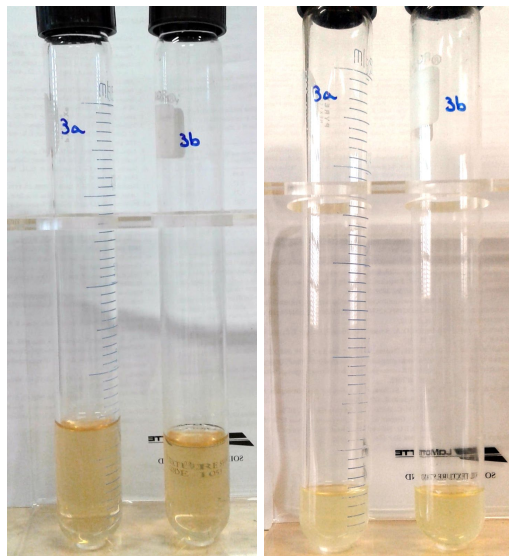
Fonte: A autora, 2019.

Figura 11 - Branco fortificado antes (à esquerda) e depois (à direita) da digestão.



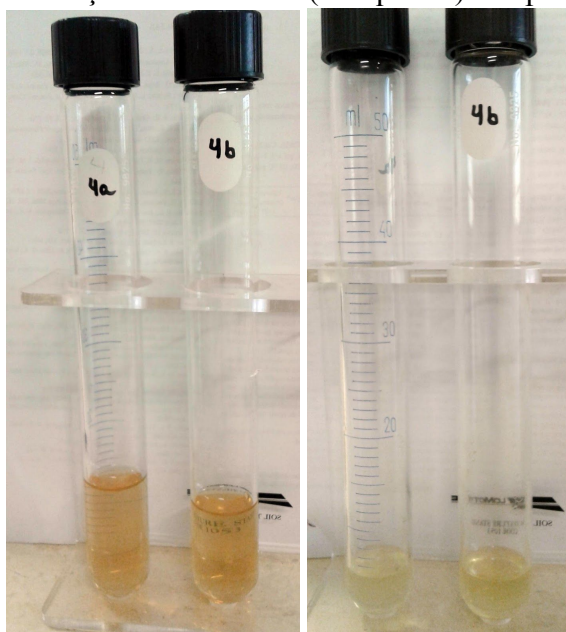
Fonte: A autora, 2019.

Figura 12 - Amostra fortificada: duplicatas de melaço antes (à esquerda) e depois (à direita) da digestão.



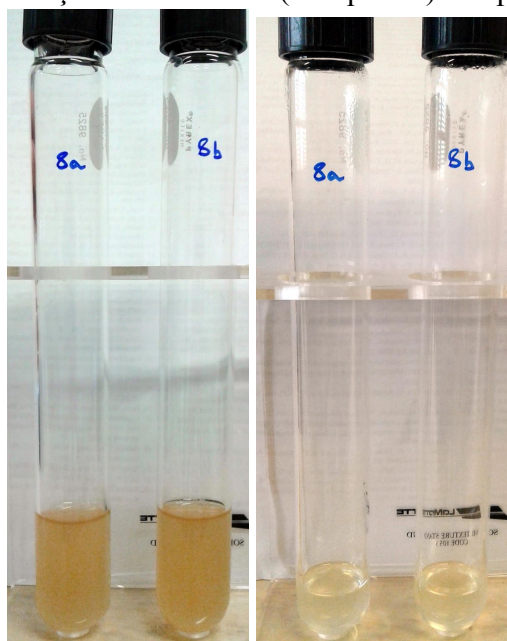
Fonte: A autora, 2019.

Figura 13 - Amostra de melaço afluyente antes (à esquerda) e depois (à direita) da digestão.



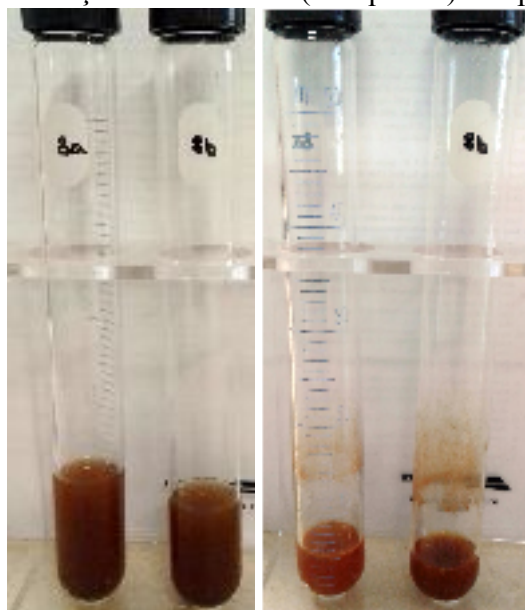
Fonte: A autora, 2019.

Figura 14 - Amostra de melão efluente antes (à esquerda) e depois (à direita) da digestão.



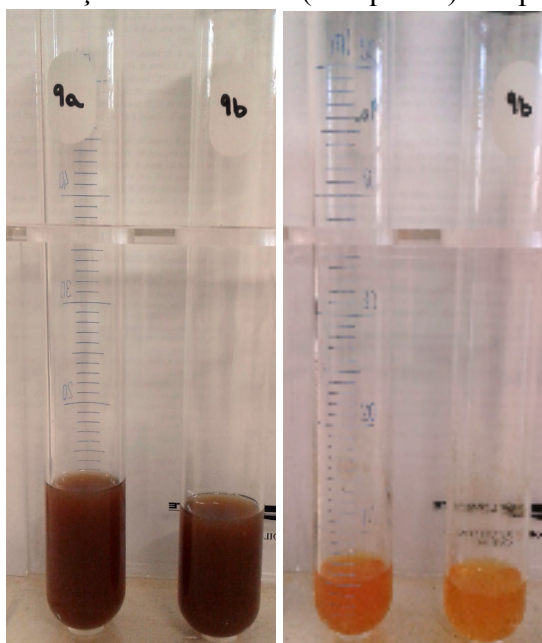
Fonte: A autora, 2019.

Figura 15 - Amostra de vinhaça afluyente antes (à esquerda) e depois (à direita) da digestão.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 16 - Amostra de vinhaça efluente antes (à esquerda) e depois (à direita) da digestão.



Fonte: A autora, 2019.

6.4 Cálculos

O Laboratório de Processos Biológicos (LPB/EESC/USP) quantificou: **i)** o rendimento de metano (R) obtido dos processos de digestão anaeróbia do melaço/vinhaça em $\text{mLCH}_4 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ e **ii)** a carga orgânica volumétrica (COV) de DQO de entrada e de saída em $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, que indiretamente indica a concentração de DQO. Conhecendo os valores destes parâmetros, calculou-se a eficiência de remoção de DQO (%) por meio da equação (1) e a produção volumétrica de metano (PVM) através da equação (2) para correlacionar com a concentração dos metais-traço.

$$\varepsilon = \frac{[DQO]_{\text{entrada}} - [DQO]_{\text{saída}}}{[DQO]_{\text{entrada}}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

sendo ε a eficiência de remoção de DQO (%) (VON SPERLING, 1996, p. 49).

$$PVM = R \cdot COV_{\text{entrada}} \cdot \varepsilon , \quad (2)$$

sendo PVM a produção volumétrica de metano em $\text{mLCH}_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (FUESS, 2013).

Para realizar o teste de recuperação dos metais das amostras digeridas utilizou-se a equação (3).

$$TR = \frac{[Ap] - [A]}{[A]} \cdot 100\% , \quad (3)$$

sendo TR a recuperação dos metais (%), $[Ap]$ a concentração de metais nas duplicatas da amostra de melaço/vinhaça com padrão multielementar (250 ppb) sendo digeridas ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e $[A]$ o valor real, ou seja, a concentração de metais nas duplicatas da amostra de melaço/vinhaça (sem padrão multielementar) sendo digeridas ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (BRITO, 2003). A amostra de vinhaça/melaço deve ser a mesma nas duplicatas com e sem o padrão multielementar e quanto mais próximo de 100% melhor a recuperação dos metais das amostras digeridas e, portanto, melhor a execução do experimento (BRITO, 2003).

Para determinar o Fator de diluição (F_d) das amostras, realizou-se o cálculo:

$$F_d = \frac{V_f}{V_i} \quad (4)$$

sendo V_i o volume inicial da amostra (mL) e V_f o volume final da amostra (mL). Após a digestão e as análises no ICP-OES, os dados de concentração dos metais traços obtidos foram multiplicados pelo Fator de diluição para obter-se a concentração real de cada metal na amostra.

O limite de detecção (LD) do espectrômetro ICP-OES para cada comprimento de onda (Tabela 3) foi calculado através da equação (4). O LD corresponde à concentração mais baixa de um analito a qual produz um sinal em intensidade de emissão, isto é, a concentração mais baixa que pode ser distinguida com confiança razoável do branco operacional (uma amostra que contém o analito em concentração zero) (GINÉ-ROSIAS, 1998).

$$LD = 3 \cdot DP, \quad (5)$$

sendo DP o desvio padrão amostral de 10 leituras do branco da curva de calibração analisadas no espectrômetro ICP-OES.

Tabela 3 - Limites de detecção e a correlação de cada comprimento de onda.

Analito	Cu				Fe		Mn	
Comprimento de onda (nm)	219,9	224,7	324,7	327,3	238,2	259,9	257,6	259,3
DP	0,5307	0,2223	0,0621	0,1406	0,2114	0,1845	0,0412	0,0630
LD	1,5922	0,6669	0,1863	0,4218	0,6342	0,5536	0,1236	0,1890
Correlação	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9996	0,9996	0,9999	1,0000

6.5 Interferência em ICP-OES

A técnica ICP OES é frequentemente utilizada para a detecção multielementar de metais-traço em amostras ambientais e se baseia na emissão de átomos neutros ou íons monoatômicos em estado gasoso, que quando térmica ou eletricamente excitados, emitem radiações com comprimentos de onda característicos nas regiões ultravioleta e visível. O conjunto das radiações emitidas por um elemento traço constitui o seu espectro de emissão e caracteriza o elemento-traço presente. A avaliação dos comprimentos de onda permite identificar os elementos emissores, assim como, a medida da intensidade das radiações pode determinar as concentrações dos metais presentes (GINÉ-ROSIAS, 1998; USEPA 6010C, 2007).

Entretanto, durante a execução das análises das amostras no espectrômetro ICP OES, interferências no espectro de leitura do aparelho podem ocorrer devido a proximidade das linhas espectrais ou coincidentes com a do elemento a ser determinado, além da limitação do equipamento que tem um limite de detecção (LD) específico da concentração de cada elemento (Tabela 3) (GINÉ-ROSIAS, 1998; PETRY, 2005).

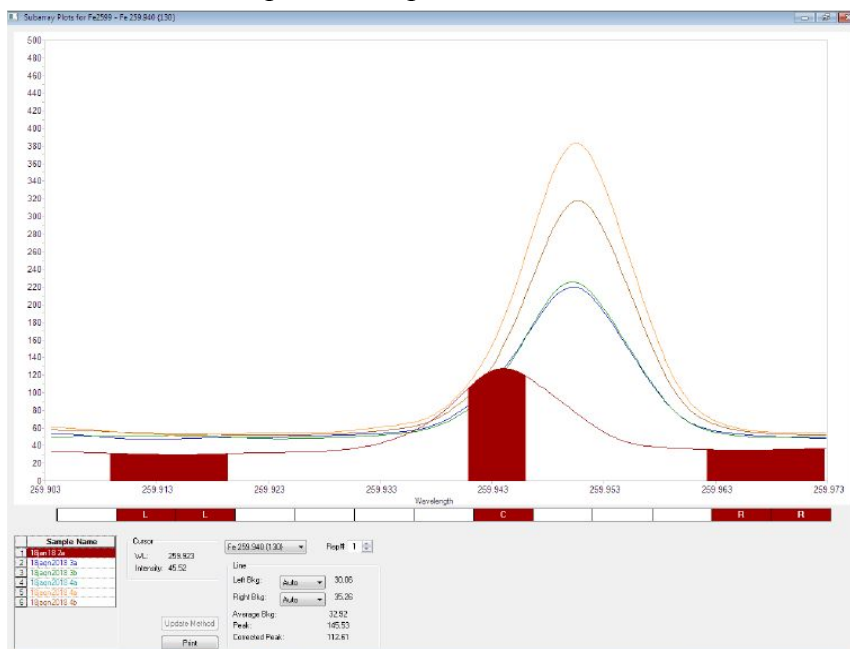
Vários recursos podem amenizar ou corrigir as interferências, por exemplo, a correção de matriz, a calibração por adição de padrão e a diluição da amostra (Petry, 2005), como foi feito durante a execução deste projeto. Assim, calculou-se o LD para cada comprimento de onda de cada elemento (equação 5 e Tabela 3) e, inicialmente, utilizou-se o comprimento de onda com menor LD (**324,7 nm** para o cobre, **259,9 nm** para o ferro e **257,6 nm** para o manganês).

Foram identificadas interferências na leitura do comprimento de onda do ferro 259,9 e 238,2 nm em algumas amostras analisadas através do deslocamento do pico (ou da área de integração abaixo do pico) do espectro de leitura do comprimento de onda no ICP-OES em relação ao pico do valor da amostra de referência padrão de 1000 ppb inserida no espectrômetro ICP-OES (Figuras 17 e 18).

O resultado obtido e citado no parágrafo anterior pode estar sob interferência de algum outro elemento-traço interpretado pelo equipamento como outro elemento. Por exemplo, o ferro tem mais de 1000 linhas entre 200 e 300 nm, o que torna a coincidência de linhas de emissão um problema analítico (PETRY, 2005). Para os casos em que ocorreu interferência no espectro de leitura do aparelho foi utilizado outro comprimento de onda

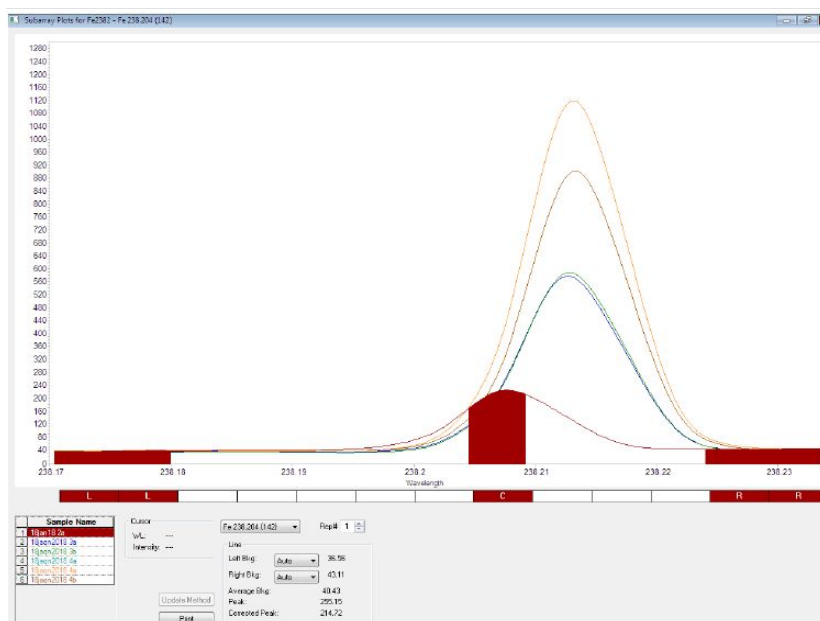
alternativo em que não havia tal interferência espectral.

Figura 17 - Pico de leitura e área de integração abaixo do pico de leitura do espectrômetro ICP-OES deslocados para o comprimento de onda 259,9 nm do ferro.



Fonte: A autora, 2019..

Figura 18 - Pico de leitura e área de integração abaixo do pico de leitura do espectrômetro ICP-OES deslocados para o comprimento de onda 238,2 nm do ferro.

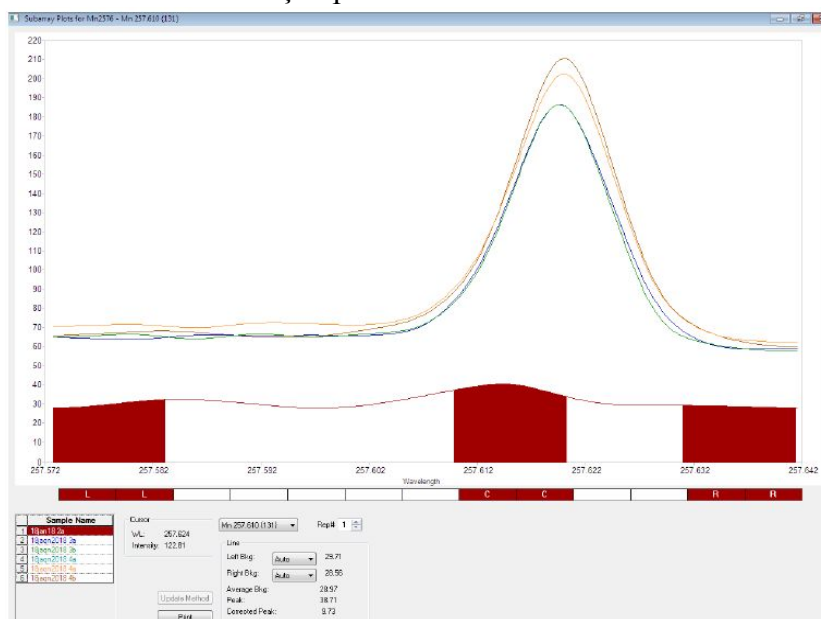


Fonte: A autora, 2019.

Para o elemento-traço manganês não houve interferência na leitura no comprimento de onda 257,6 nm em nenhuma análise, pois a área de integração abaixo do pico de manganês

para cálculo da concentração estava centrada no pico do espectro de leitura do padrão de concentração utilizado em todas as análises (Figura 19).

Figura 19 - Pico de leitura e área de integração abaixo do pico de leitura do espectrômetro ICP-OES do comprimento de onda 257,6 nm do manganês centrados abaixo do pico de concentração padrão utilizado na análise.



Fonte: A autora, 2019.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Melaço de cana-de-açúcar

O desempenho do tratamento anaeróbico das amostras de melaço de cana-de-açúcar avaliadas neste trabalho é mostrado pela *PVM* e eficiência de remoção de DQO (ϵ) (Tabela 4). Particularmente, a *PVM* apresentou valores entre 827,65 e 2917,28 mLCH₄.L⁻¹.d⁻¹, tendo como *PVM* média o valor de 2166,10 ± 517 mLCH₄.L⁻¹.d⁻¹ (Tabela 5). A remoção de DQO nas amostras analisadas de melaço se mostrou majoritariamente eficiente, obtendo resultados acima de 78,50% em 14 das 15 amostras analisadas (Tabela 4) e tendo como valor médio 82 ± 15 % (Tabela 5). Portanto, as condições de operação até o dia 150 resultaram em uma excelente performance no tratamento de melaço de cana-de-açúcar.

Apenas a amostra 15, coletada no 154º dia de operação do reator, obteve uma eficiência de 30,30% de remoção de DQO (esta amostra também apresenta o menor valor de

PVM), devido à mudança na operação do reator metanogênico: após o 151º dia houve a retirada do alcalinizante NaHCO_3 , o que levou a acidificação do sistema, retirando as condições ideais para as arqueias metanogênicas sobreviverem, assim, aos poucos a produção de CH_4 reduziu até cessar por completo (OLIVEIRA, 2018). A amostra 15 também apresenta os menores valores de concentração para ferro e manganês, para cobre a concentração não pôde ser quantificada, pois estava abaixo do LD do espectrômetro ICP-OES (Tabela 4).

As maiores concentrações de cobre, ferro e manganês na corrente de entrada de melaço, amostras 10, 12 e 14 (Tabela 4), estão relacionadas às grandes eficiências de remoção de DQO, respectivamente, 89,84%, 87,42% e 89,30%, quando comparadas a média de eficiência de remoção. Também nota-se altas *PVM* relacionadas às amostras 10, 12 e 14, em ordem, 2225,61, 2218,64 e 2243,58 $\text{mL.CH}_4.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Tabela 4 - Resultados das análises das amostras de melaço de cana-de-açúcar.

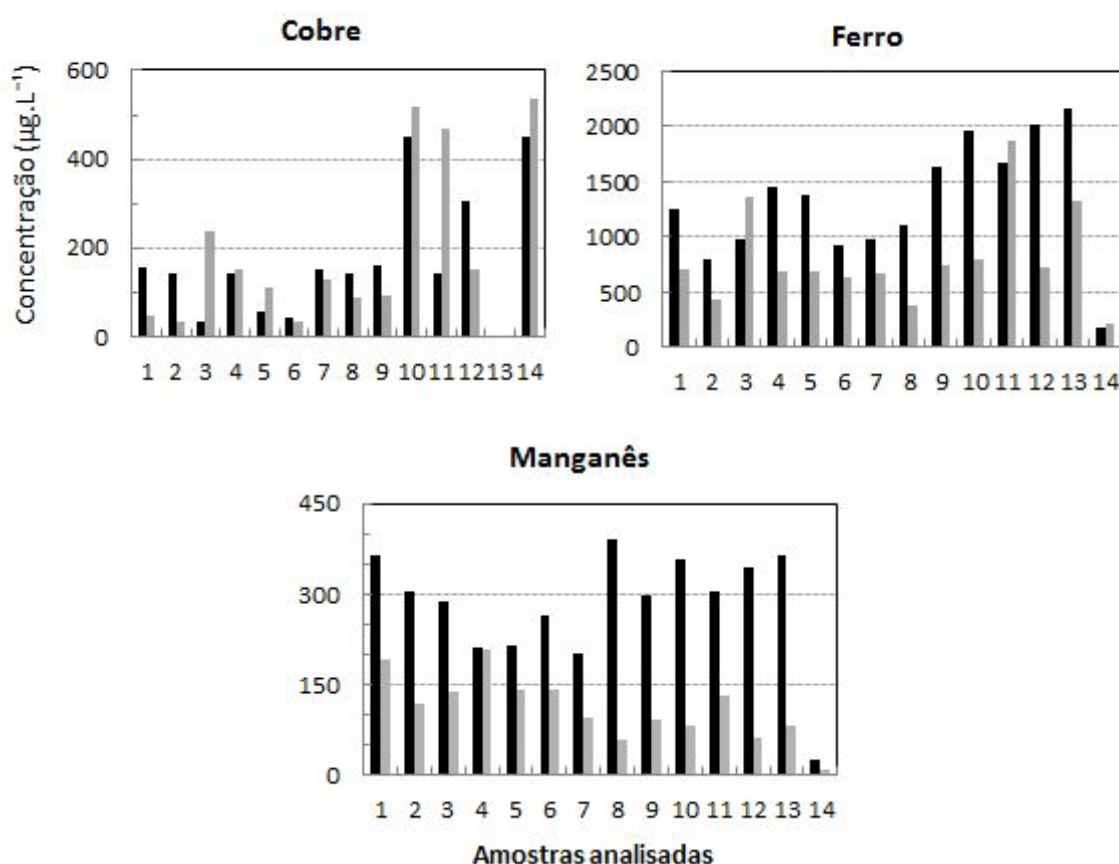
Amostra	[entrada] ($\mu\text{g. L}^{-1}$)			[saída] ($\mu\text{g. L}^{-1}$)			COV DQO entrada ($\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	COV DQO saída ($\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	PVM ($\text{mLCH}_4.$ $\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	ε (%)
	Cu	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn				
1	157,62	1249,91	363,43	48,70	701,36	190,50	9,76	2,10	1964,89	78,50
2	143,66	796,99	305,52	33,20	433,25	119,05	10,34	1,56	1642,49	84,90
3	36,78	968,36	288,28	238,67	1364,21	139,36	11,03	1,39	2487,47	87,40
4	144,21	1457,84	212,37	153,63	681,92	207,47	11,52	1,56	2157,17	80,00
5	56,64	1377,32	213,91	111,03	689,15	142,74	9,87	1,56	2269,74	84,17
6	41,73	928,45	266,37	36,14	636,50	142,25	8,41	1,45	2917,28	82,80
7	152,35	969,15	200,34	131,89	666,43	95,79	9,21	1,26	2309,01	86,34
8	142,46	1104,01	391,83	90,45	367,05	60,27	10,41	1,34	2356,20	87,17
9	160,48	1623,85	298,70	91,52	730,48	91,72	9,16	1,18	1567,58	87,08
10	449,38	1966,01	357,93	516,87	799,98	81,54	9,87	1,00	2225,61	89,84
11	141,42	1668,59	305,83	468,50	1865,81	131,33	8,42	1,01	2482,28	88,02
12	306,19	2016,67	346,14	153,38	723,22	62,47	9,23	1,16	2218,64	87,42
13	<LD	172,56	26,29	<LD	206,35	8,00	9,56	1,04	2821,90	89,16
14	449,02	2160,31	365,84	535,74	1330,27	82,043	8,28	0,89	2243,58	89,30
15**	<LD	154,61	25,79	-	-	-	9,60	6,69	827,65	30,30

*< LD = a concentração do metal era menor que o LD do ICP-OES.

** Como a amostra 15 apresentou os menores valores de concentração na corrente de entrada para os três metais analisados, não foi analisada a corrente de saída.

A concentração de entrada de cada metal mostrou-se, na maioria das amostras, maior que a concentração de saída (gráficos da Figura 20 e Tabela 4), com eficiências médias de remoção de cobre, ferro e manganês respectivamente iguais a $43,17 \pm 25\%$, $49 \pm 12\%$ e $58 \pm 22\%$. Porém, em algumas amostras, a concentração de saída foi maior que a de entrada, indicando que, após algum tempo de operação, o reator pode acumular metais no seu interior liberando-os em um tempo subsequente durante a operação (ZANDVOORT et al., 2006).

Figura 20 - Concentração de entrada (■) e de saída (▒) dos metais nas amostras analisadas, cada amostra corresponde a uma linha da Tabela 4.



A *PVM* (CH_4) e a eficiência de remoção de DQO podem estar associadas com a concentração dos metais no reator. Por esta razão, os dados de concentração de cada metal na corrente de entrada (amostra de melaço afluente no reator) foram relacionados com a *PVM* e a eficiência de remoção de DQO em um gráfico (Figuras 21, 22 e 23).

O monitoramento dos metais-traço nas amostras de melaço afluentes no biorreator permite observar que os valores de concentração afluente de cobre variaram de 36,78 a 449,38 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 21), com concentração média igual a $183,23 \pm 136,24 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 5). Para o ferro, os valores de concentração afluente analisados variaram de 154,61 a 2160,31 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 22), com concentração média igual a $1240,97 \pm 606,58 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 5). O manganês apresentou valores de concentração afluente variando de 25,79 a 391,83 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 23), com concentração média igual a $264,57 \pm 113,36 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 5).

Figura 21 - Concentração de entrada de cobre relacionada com a *PVM* (■) e a eficiência de remoção de DQO (□).

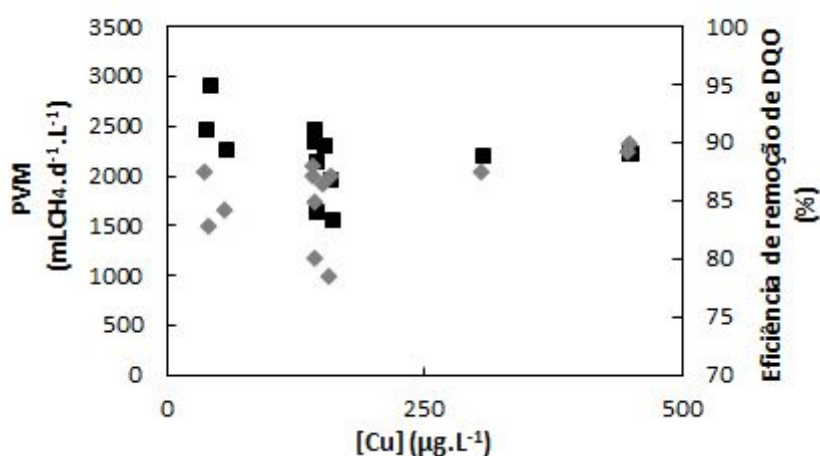


Figura 22 - Concentração de entrada de ferro relacionada com a *PVM* (■) e a eficiência de remoção de DQO (□).

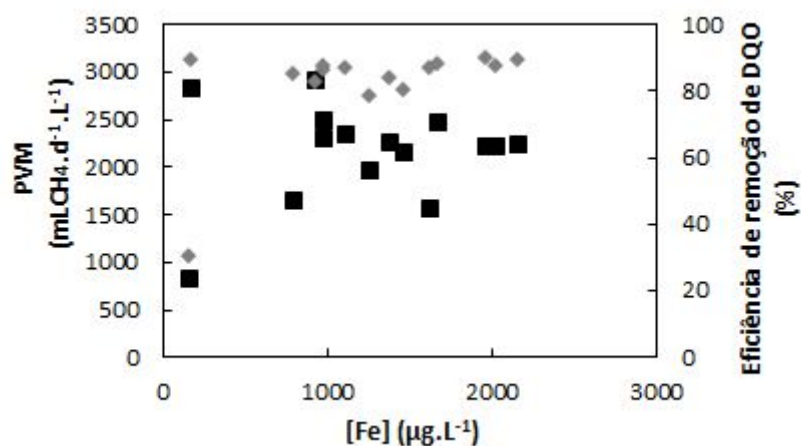
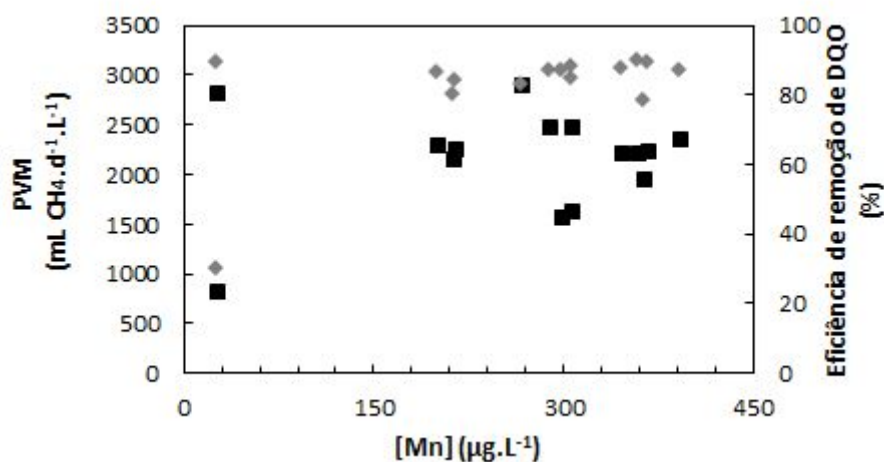


Figura 23 - Concentração de entrada de manganês relacionada com a *PVM* (■) e a eficiência de remoção de DQO (◊).



As concentrações de cobre nas correntes afluentes até valores de 449,38 $\mu\text{g.L}^{-1}$, de ferro até 1240,97 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e de manganês até 391,83 $\mu\text{g.L}^{-1}$ não causaram uma redução no desempenho do biorreator (Figuras 21 a 29), não exercendo um efeito de inibição na produção de metano ou restringindo a eficiência de remoção de DQO no biorreator. Dessa forma, não foi verificada uma relação de influência das faixas de concentração dos metais analisadas e a eficiência de remoção de matéria orgânica e a *PVM* (SILVA, YABUKI, GARCIA, 2019). Entretanto, para as amostras com altas concentrações afluentes de cobre, amostras 10, 12 e 14, respectivamente, 449,38, 306,19 e 449,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$, observou-se também as maiores eficiências de remoção de DQO e *PVM*. Assim, é possível dizer que este metal pode interferir significativamente no processo biológico no reator anaeróbio, mas seriam necessários mais estudos (Figuras 24 e 25).

Figura 24 - Variação temporal da concentração de cobre e da *PVM*.

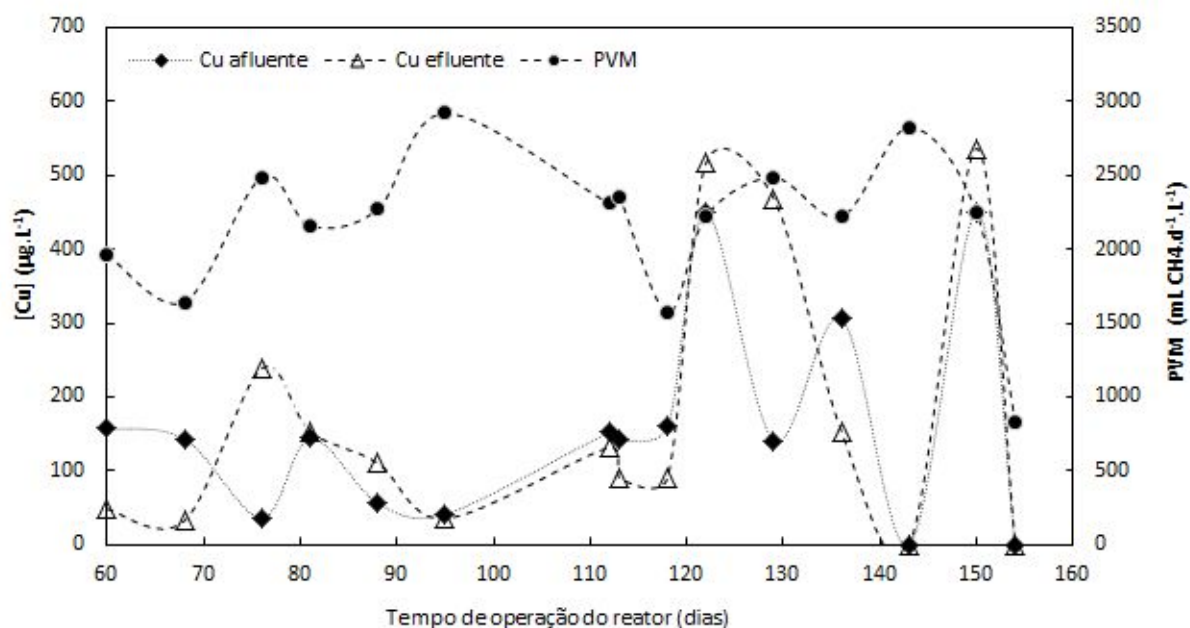


Figura 25 - Variação temporal da concentração de cobre e da eficiência de remoção de DQO.

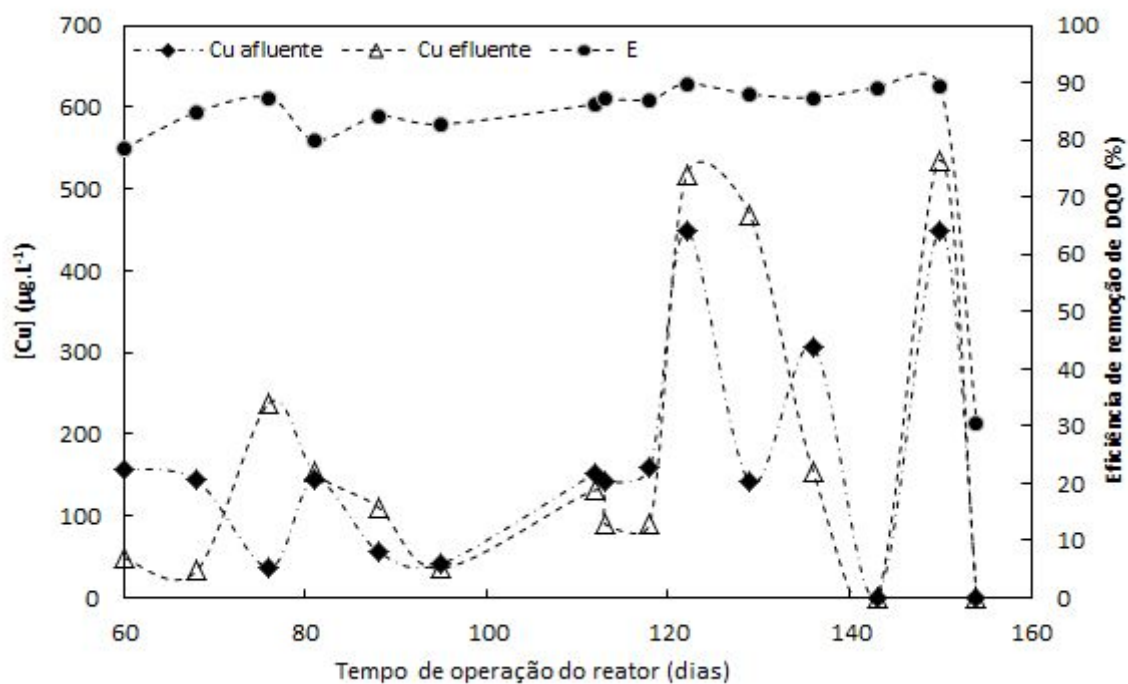


Figura 26 - Variação temporal da concentração de ferro e da *PVM*.

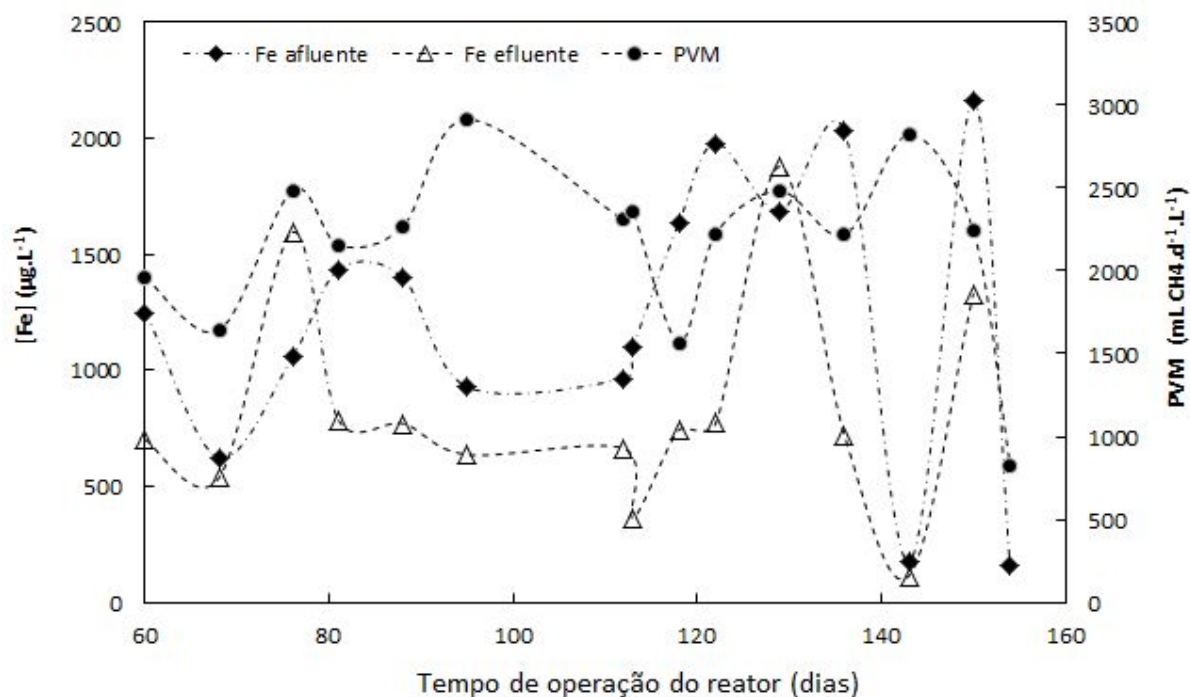


Figura 27- Variação temporal da concentração de ferro e da eficiência de remoção de DQO.

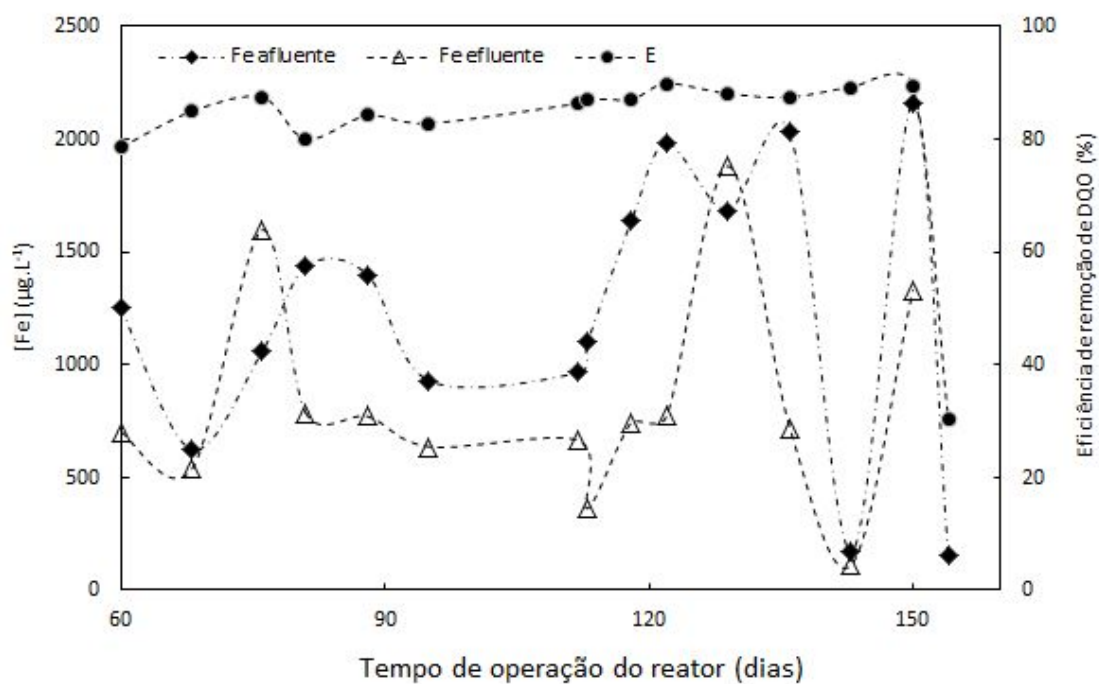


Figura 28 - Variação temporal da concentração de manganês e da *PVM*.

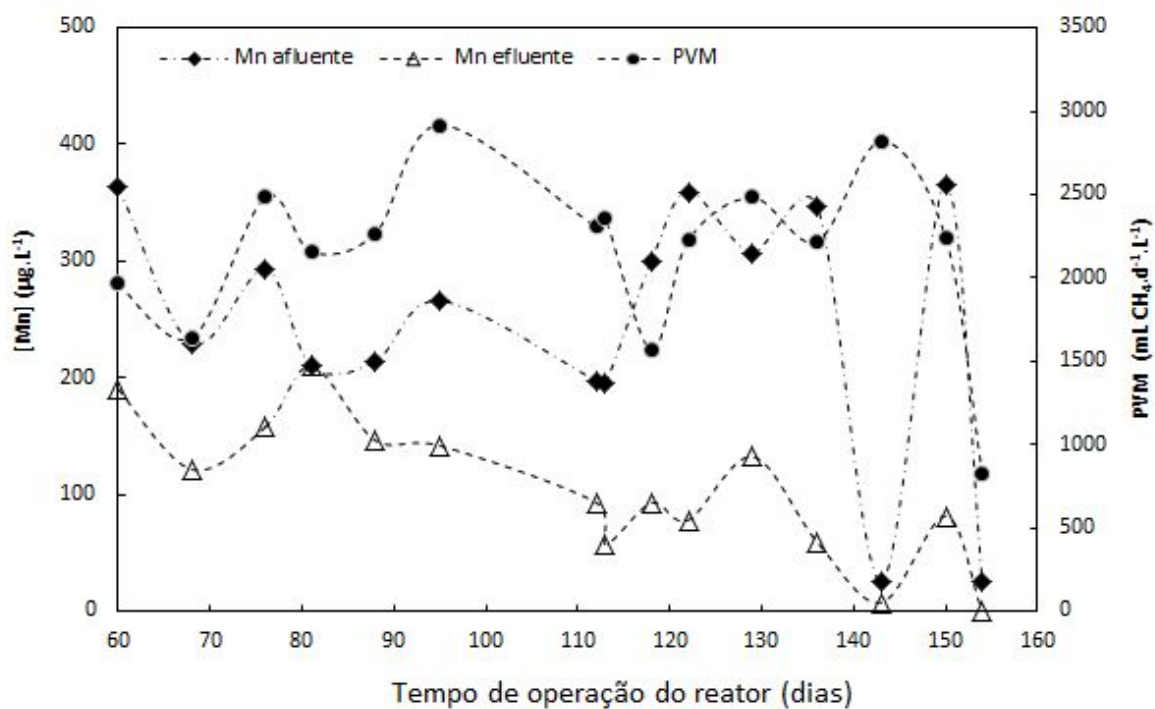
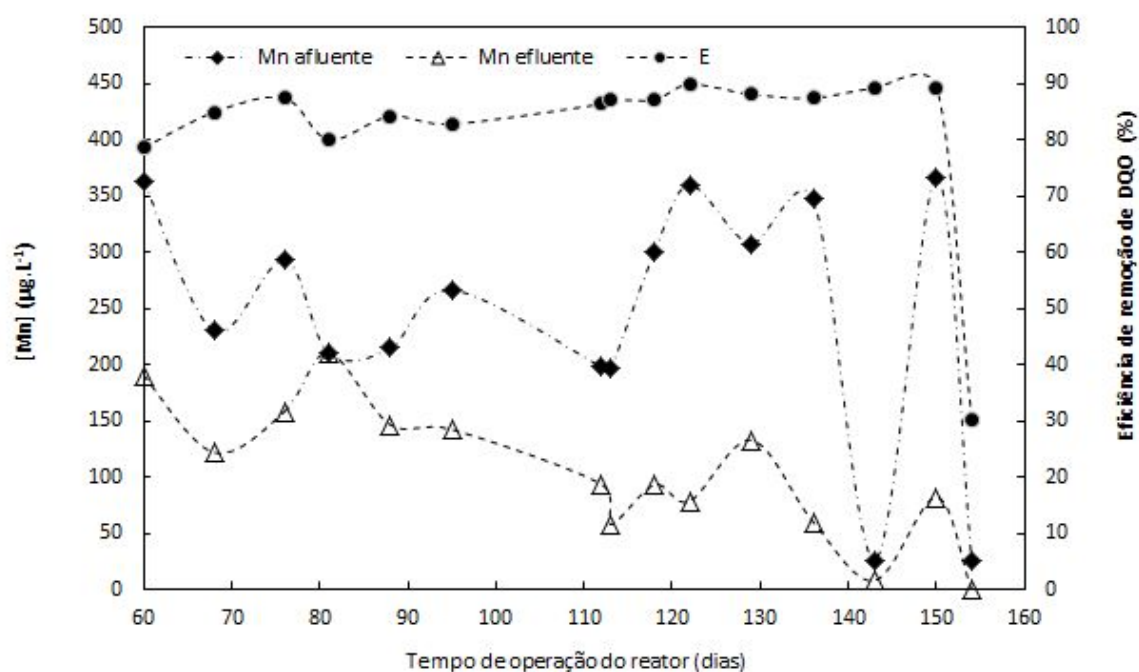


Figura 29 - Variação temporal da concentração de manganês e da eficiência de remoção de DQO.



A distribuição dos dados da concentração de entrada dos metais traço apresentou grande amplitude, ou seja, grande variação na distribuição dos dados de concentração analisados, sendo o ferro o analito com maior variação (Figuras 30 e 31 e Tabela 5). Por exemplo, os valores de concentração de entrada do ferro possuem amplitude de de 2005,70 $\mu\text{g.L}^{-1}$, do cobre 412,61 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e do manganês apresentou uma amplitude de 366,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Também se pode observar uma grande variação de concentração dos metais comparada à grande variação dos valores de *PVM*, amplitude igual a 2089,63 $\text{mLCH}_4\text{.L}^{-1}\text{.d}^{-1}$ (Tabela 5). Para a eficiência de remoção há uma amplitude de 59,54%, devido a um único dado de eficiência igual a 30,30% (valor mínimo), os outros valores variam entre 89,84 e 78,50 %. Este fato deve-se à mudança da operação do reator, retirando o alcalinizante, acidificando o sistema e prejudicando as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas de produzirem CH_4 (OLIVEIRA, 2018).

Os box-plots da Figura 30 apresentaram uma distribuição assimétrica positiva para o cobre e o ferro, assim, a mediana (valor que divide o conjunto de dados) das concentrações de entrada de cobre e do ferro está mais próxima do primeiro quartil (Q1). Dessa forma, os valores de concentração de entrada de cobre e ferro entre a mediana e o Q1 são mais comuns de ocorrer do que os acima. Para os valores de concentração de entrada de manganês o inverso ocorre: a mediana está mais próxima do terceiro quartil (Q3).

Tabela 5 - Tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos para o melaço.

	[entrada] ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			[saída] ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			<i>PVM</i> ($\text{mLCH}_4\text{.L}^{-1}\text{.d}^{-1}$)	ϵ (%)
	Cu	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn		
Máximo	449,38	2160,31	391,83	535,74	1865,81	207,47	2917,28	89,84
Q3	233,33	1668,59	357,93	353,58	932,55	142,38	2482,28	88,30
Média	183,23	1240,97	264,57	200,75	799,71	111,04	2166,10	82,42
Mediana	144,21	1249,91	298,70	131,89	695,26	107,42	2243,58	87,12
Q1	99,03	928,45	212,37	69,57	585,68	76,77	1964,89	83,83
Mínimo	36,78	154,61	25,79	33,20	206,35	8,00	827,65	30,30
DP	136,24	606,58	113,36	183,69	438,63	53,16	516,97	14,72
Amplitude	412,61	2005,70	366,05	502,55	1659,47	199,47	2089,63	59,54

*Q3 = terceiro quartil e Q1= primeiro quartil.

Figura 30 - Box plot da concentração de entrada dos metais-traço. □ Q1 e □ Q3.

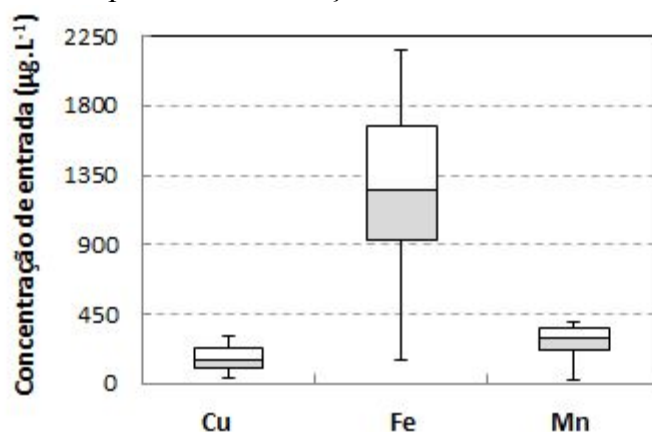
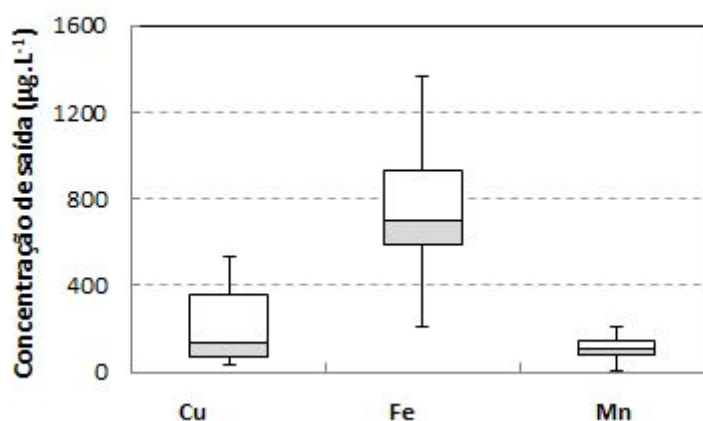


Figura 31 - Box plot da concentração de saída dos metais-traço. □ Q1 e □ Q3.



7.2 Vinhaça de cana-de-açúcar

O monitoramento dos metais-traço nas 4 amostras de vinhaça afluentes no biorreator permite observar que os valores de concentração (Tabelas 6 e 7 e Figuras 32 a 41) variaram de: 41,18 a 889,63 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Cu; 960,44 a 5952,93 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Fe; e 228,29 a 2554,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Mn. As concentrações afluentes médias (média e desvio padrão, $n = 4$) foram: $378,72 \pm 364 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Cu; $3767,68 \pm 2225 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Fe; e $1512,45 \pm 1191 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Mn.

Os ensaios referentes a este reator apresentam menor volume de dados da entrada (apenas 4 pontos, mostrados nos gráficos das Figuras 32 a 41), pois as correntes de entrada partiram de quatro lotes de vinhaça. Assim, os valores existentes nas quatro amostras de entrada analisadas representarão os valores de cada lote de entrada.

O monitoramento da corrente de efluente tratado do reator constatou em 16 amostras

valores de concentração total variando entre: i) 15,61 e 124,84 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o cobre e concentração média igual a $60,30 \pm 40 \mu\text{g.L}^{-1}$; B) 897,28 e 12725,43 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o ferro e concentração média de $3124,84 \pm 3315 \mu\text{g.L}^{-1}$; e C) 27,75 e 4259,26 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o manganês e concentração média de $1080,02 \pm 1497 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 2 e Figura 4).

Nas amostras 9, 10, 11 e 13 com eficiências de remoção negativas de DQO, isso indica que a concentração de DQO na corrente de saída do reator era maior do que a corrente de entrada, o que pode ter ocorrido devido a solubilização de biomassa no efluente do reator.

Tabela 6 - Resultados das análises das amostras de vinhaça de cana-de-açúcar.

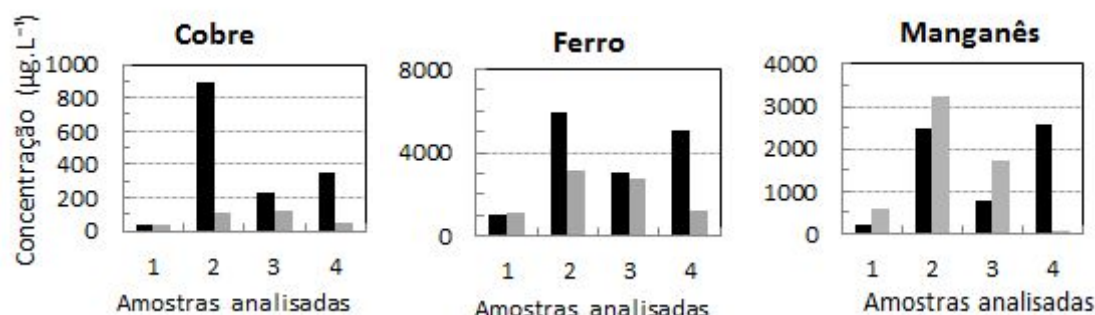
Amostra	[entrada] ($\mu\text{g. L}^{-1}$)			[saída] ($\mu\text{g. L}^{-1}$)			COV DQO entrada ($\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	COV DQO saída ($\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	PVM ($\text{mLCH}_4.$ $\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	ϵ (%)
	Cu	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn				
1	41,18	960,44	228,29	44,47	1112,16	589,79	5,42	4,27	192,97	21,22
2	-	-	-	91,41	10038,47	4259,26	4,60	4,31	32,96	6,37
3	-	-	-	110,20	1860,18	2519,05	5,11	4,24	23,02	16,92
4	889,63	5952,93	2497,45	112,14	3138,93	3252,70	5,32	4,39	57,50	17,44
5	-	-	-	124,84	12725,43	3680,20	5,14	4,54	9,82	11,67
6	227,07	3077,43	769,90	123,07	2773,08	1730,65	6,91	5,35	333,80	22,56
7	-	-	-	81,09	1535,58	476,50	5,68	4,17	131,49	26,61
8	-	-	-	51,35	897,28	42,72	4,55	4,45	40,79	2,08
9	356,98	5079,93	2554,15	46,60	1231,43	95,65	4,70	4,80	30,07	-2,18
10	-	-	-	41,73	1538,59	75,21	3,33	4,09	96,75	-22,73
11	-	-	-	31,99	2173,14	27,75	6,30	6,20	332,83	-0,94
12	-	-	-	23,82	2259,00	53,30	6,30	5,10	129,84	18,58
13	-	-	-	22,76	2341,27	54,79	3,50	3,50	207,44	-0,91
14	-	-	-	19,82	1847,08	70,21	5,20	3,30	172,88	37,50
15	-	-	-	23,64	2513,30	97,95	5,20	3,80	321,32	27,90
16	-	-	-	15,91	2012,49	254,51	5,20	4,00	60,64	22,60

* Os ensaios referente a este reator apresentam menor volume de dados da entrada pois as correntes de entrada partiram de quatro lotes de vinhaça.

A concentração de entrada de cada metal mostrou-se, na maioria das amostras, maior que a concentração de saída (gráficos da Figura 32). As eficiências médias de remoção de cobre, ferro e manganês são respectivamente iguais a $55,04 \pm 42\%$, $33,23 \pm 35\%$ e $24,06 \pm$

48%. Da mesma forma como nos resultados do melaço, em algumas amostras, a concentração de saída foi maior que a de entrada, indicando o reator pode acumular metais no seu interior liberando-os em um tempo subsequente durante a operação (ZANDVOORT et al., 2006). O manganês apresentou concentrações de saída maiores que a de entrada para 3 das 4 amostras comparadas, indicando uma baixa remoção de Mn pela digestão anaeróbia (ÜSTÜN, 2009).

Figura 32 - Concentração de entrada (■) e de saída (▒) dos metais nas amostras analisadas, cada amostra corresponde a uma linha da Tabela 6.



O desempenho do biorreator alimentado com vinhaça foi insatisfatório. A *PVM* apresentou valores entre 9,82 e 333,80 mLCH₄.L⁻¹.d⁻¹, tendo como *PVM* média o valor de 135,88 ± 114 mLCH₄.L⁻¹.d⁻¹ (Tabela 7), um valor muito baixo quando comparado ao obtido para as amostras de melaço analisadas: 2166,10 ± 517 mLCH₄.L⁻¹.d⁻¹. A remoção de DQO nas amostras analisadas de vinhaça mostrou-se ineficiente, obtendo o valor máximo de 37,47% (Tabela 6, Figuras 34, 35, 37 e 39) e tendo como valor médio 14 ± 12 % (Tabela 7), também muito inferior quando comparado aos resultados obtidos com o melaço.

A vinhaça apresenta uma difícil digestão, pois contém uma ampla gama de constituintes orgânicos e inorgânicos que não foram digeridos durante a fermentação na fabricação do álcool, o que exige um tratamento delicado nas digestões anaeróbias nos reatores e nas digestões ácidas para caracterização dos metais-traço (FUESS, 2013). Ambas as digestões podem apresentar baixa eficiência, entretanto, o baixo desempenho do reator anaeróbio deve-se à condição de operação do reator metanogênico em extrema temperatura (70°C), o que prejudicou a etapa da metanogênese da digestão anaeróbia, na qual ocorre a produção de CH₄, devido ao acúmulo de ácido acético no reator (NIZ, 2019). Assim, a digestão anaeróbia da vinhaça em condição de termofílica extrema pode não representar uma alternativa interessante para *PVM*, pois nesta condição os microrganismos produtores de

metano não resistem à tal temperatura, obtendo uma baixa produção de CH_4 , mas seriam necessários mais estudos.

Figura 33 - Concentração de entrada de cobre relacionada com a *PVM* (■) e a eficiência de remoção de DQO (◊).

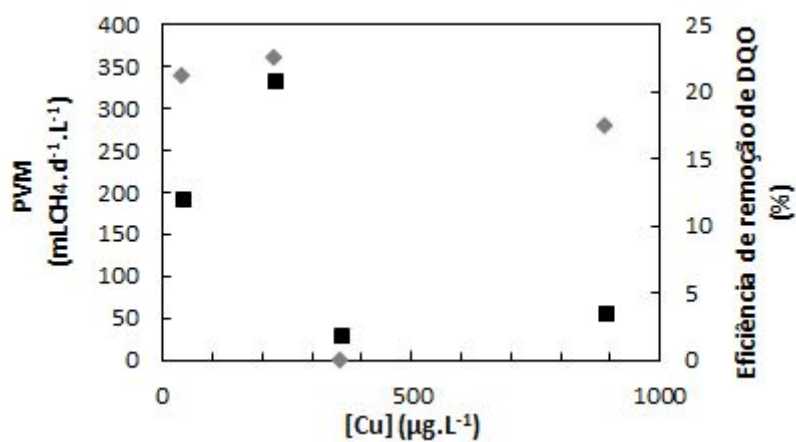


Figura 34 - Concentração de entrada de ferro relacionada com a *PVM* (■) e a eficiência de remoção de DQO (◊).

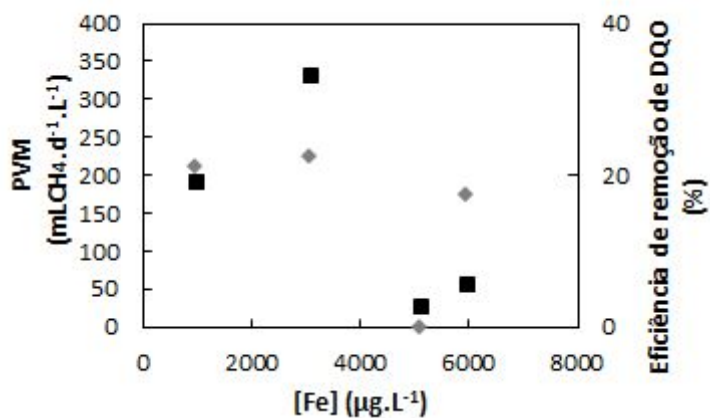


Figura 35 - Concentração de entrada de manganês relacionada com a *PVM* (■) e a eficiência de remoção de DQO (□).

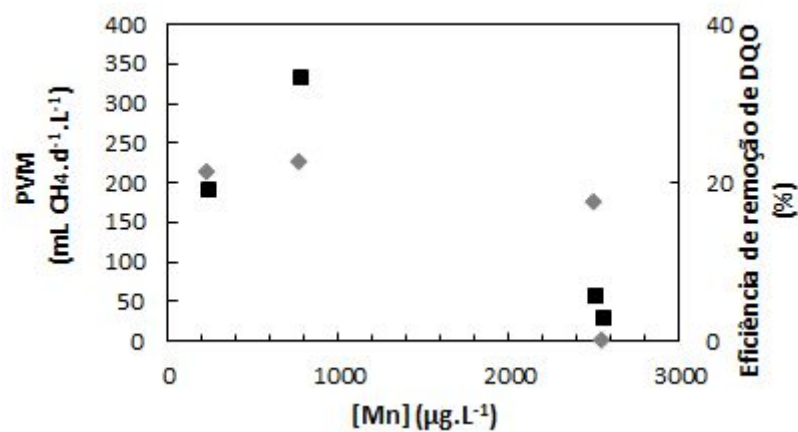


Figura 36 - Variação temporal da concentração de cobre e da *PVM*.

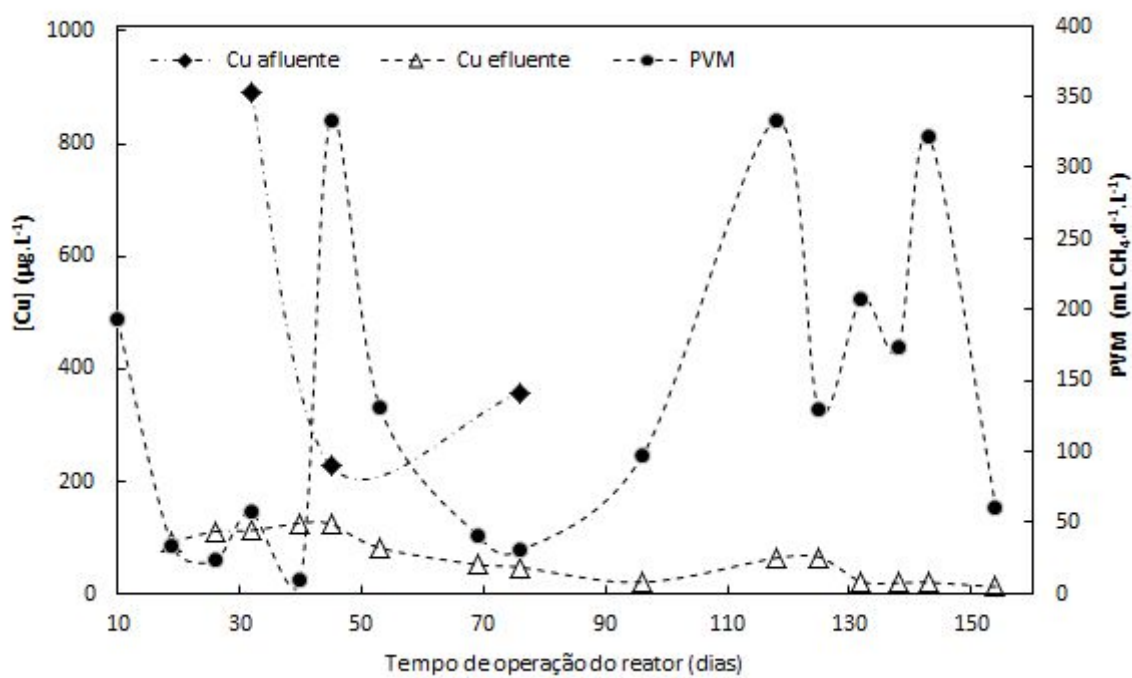


Figura 37 - Variação temporal da concentração de cobre e da eficiência de remoção de DQO.

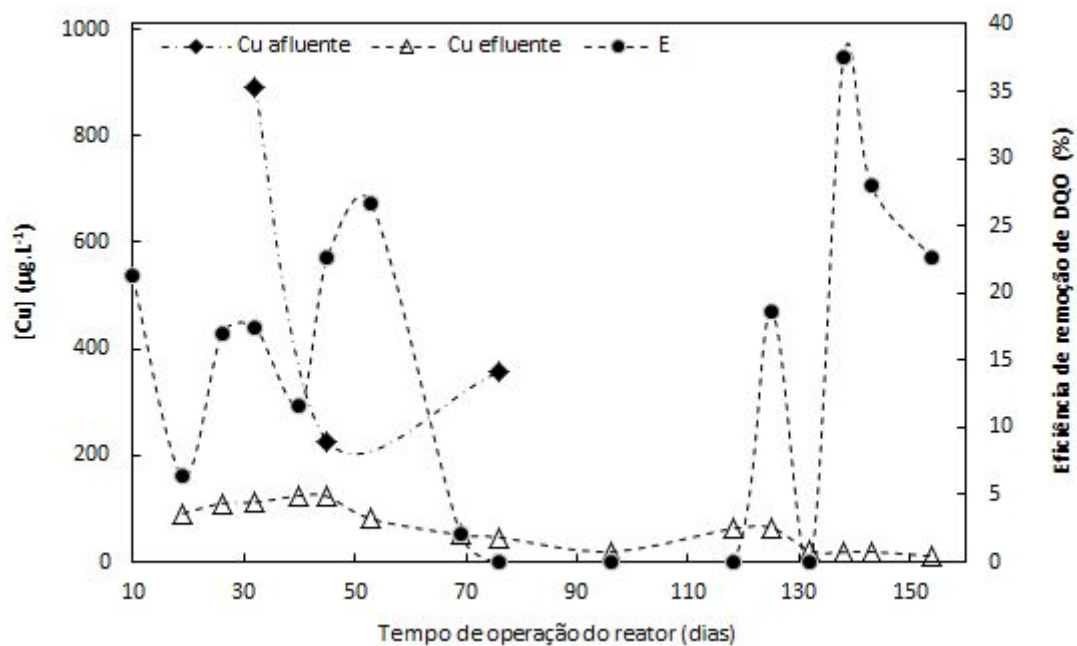


Figura 38 - Variação temporal da concentração de ferro e da PVM.

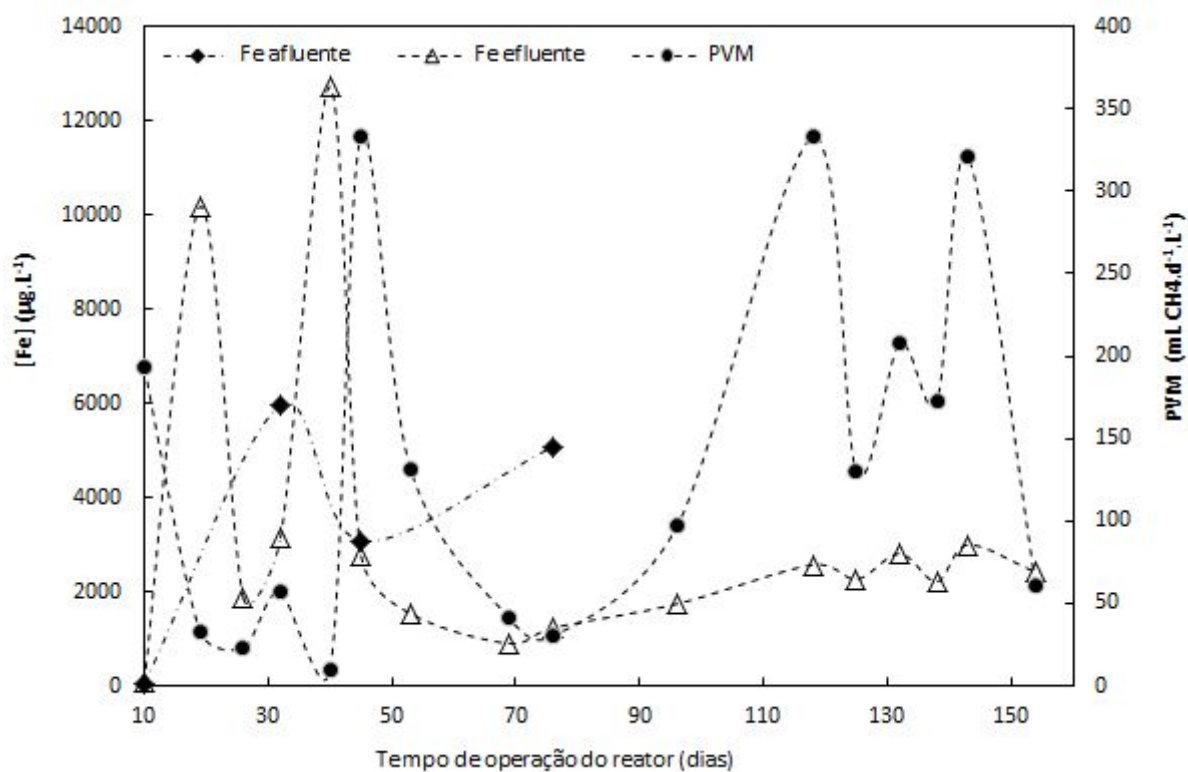


Figura 39 - Variação temporal da concentração de ferro e da eficiência de remoção de DQO.

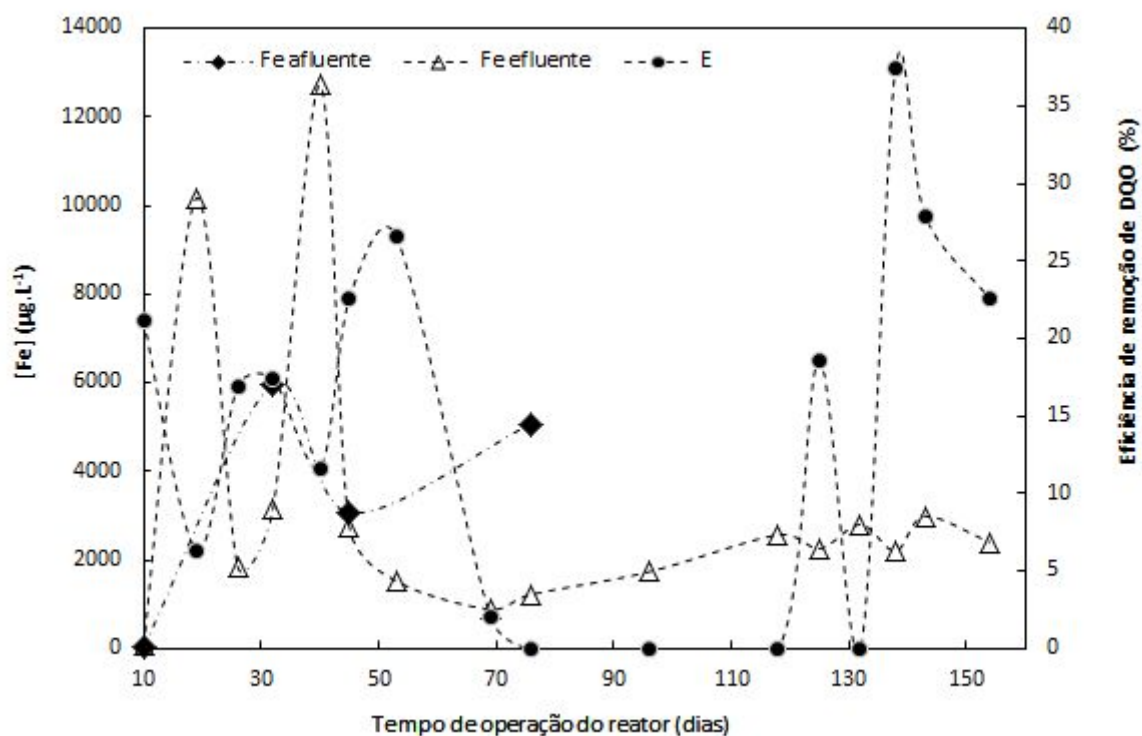


Figura 40 - Variação temporal da concentração de manganês e da PVM.

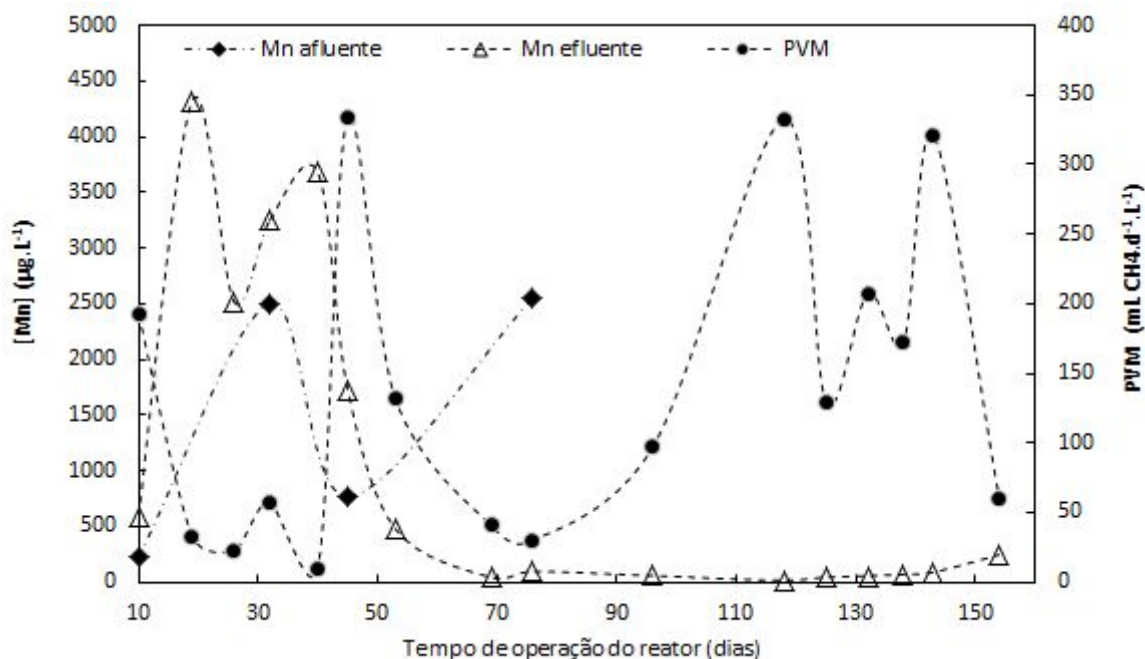
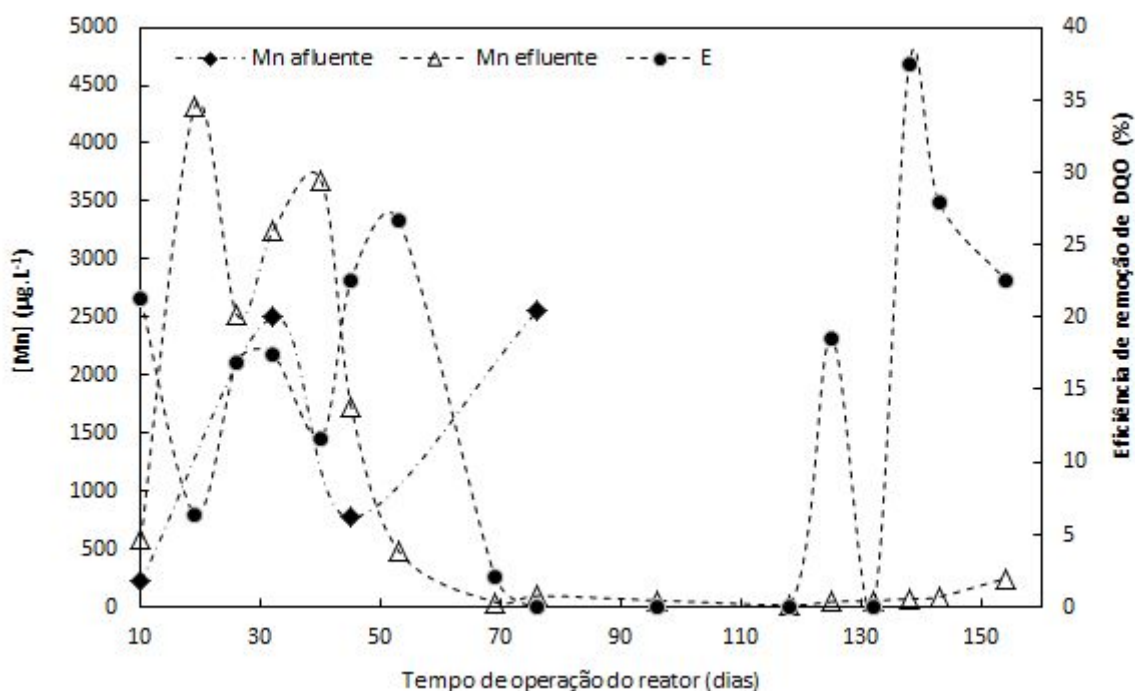


Figura 41 - Variação temporal da concentração de manganês e da eficiência de remoção de DQO.

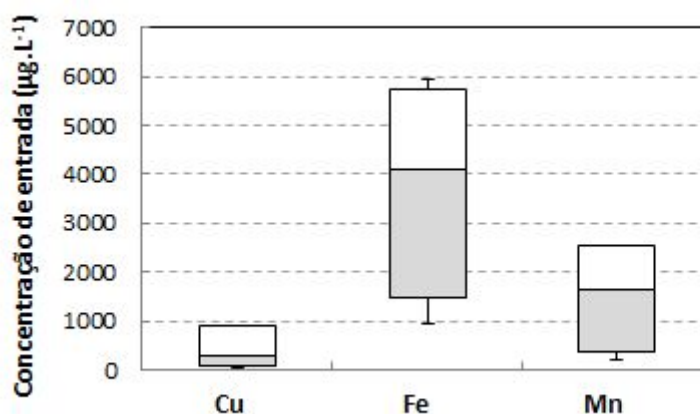


A distribuição dos dados de concentração de entrada do ferro apresenta grande amplitude igual a 4992,50. É possível observar uma pequena amplitude para a eficiência de remoção de DQO: 37,47% (Tabela 7), devido ao baixo desempenho do biorreator. O box-plot do cobre na Figura 42 apresenta uma distribuição assimétrica positiva, assim, a mediana das concentrações de entrada de cobre está mais próxima do primeiro quartil (Q1). Dessa forma, os valores de concentração de entrada de cobre entre a mediana e o Q1 são mais comuns de ocorrer do que os acima (Tabela 7). Para as concentrações de entrada de ferro e manganês o inverso ocorre: a mediana está mais próxima do terceiro quartil.

Tabela 7 - Tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos para a vinhaça.

	[entrada] ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			[saída] ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			PVM ($\text{mLCH}_4\text{.L}^{-1}\text{.d}^{-1}$)	ε (%)
	Cu	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn		
Máximo	889,63	5952,93	2554,15	124,84	12725,43	4259,26	333,80	37,47
Média	378,72	3767,68	1512,45	60,30	3124,84	1080,02	135,88	14,46
Mediana	292,02	4078,68	1633,68	45,53	2092,82	176,23	113,29	17,18
Mínimo	41,18	960,44	228,29	15,91	897,28	27,75	9,82	0,00
DP	364,43	2225,19	1191,05	40,03	3315,08	1497,12	114,00	11,92
Amplitude	848,45	4992,50	2325,86	108,93	11828,15	4231,52	323,99	37,47

Figura 42 - Box plot da concentração de entrada dos metais-traço. ■ Q1 e □ Q3.



7.3 Comparação entre o melaço e a vinhaça

Comparando os resultados obtidos para o melaço e para a vinhaça neste trabalho, fica evidente o melhor desempenho do biorreator para digestão do melaço (Tabela 8). Enquanto para o melaço obteve-se o resultado de eficiência de remoção de DQO máxima igual a 89,84%, para a vinhaça o resultado máximo foi de apenas 37,47% (Tabela 8).

Tabela 8 - Comparação dos dados experimentais obtidos para o melaço e a vinhaça.

			Máximo	Média	Mínimo	DP	Amplitude	
Melaço	[entrada] (µg/L)	Cu	449,38	183,23	36,78	136,24	412,61	
		Fe	2160,31	1240,97	154,61	606,58	2005,70	
		Mn	391,83	264,57	25,79	113,36	366,05	
	[saída] (µg/L)	Cu	535,74	200,75	33,20	183,69	502,55	
		Fe	1865,81	799,71	206,35	438,63	1659,47	
		Mn	207,47	111,04	8,00	53,16	199,47	
	PVM (mLCH ₄ /L.d)		2917,28	2166,10	827,65	516,97	2089,63	
	ε (%)		89,84	82,42	30,30	14,72	59,54	
	Vinhaça	[entrada] (µg/L)	Cu	889,63	378,72	41,18	364,43	848,45
			Fe	5952,93	3767,68	960,44	2225,19	4992,50
Mn			2554,15	1512,45	228,29	1191,05	2325,86	
[saída] (µg/L)		Cu	124,84	60,30	15,91	40,03	108,93	
		Fe	12725,43	3124,84	897,28	3315,08	11828,15	
		Mn	4259,26	1080,02	27,75	1497,12	4231,52	
PVM (mLCH ₄ /L.d)		333,80	135,88	9,82	114,00	323,99		
ε (%)		37,47	14,46	0,00	11,92	37,47		

Fonte: A autora, 2019.

8 CONCLUSÃO

Considerando o cenário atual, parte da demanda energética mundial pode ser suprida pelo uso de biocombustíveis e biogás gerado a partir da digestão anaeróbia de águas residuárias, contribuindo para a diminuição da poluição ambiental e efeitos das mudanças climáticas. Embora, neste trabalho não foi encontrada uma correlação entre a concentração dos metais-traço e o desempenho da digestão anaeróbia em reatores, há autores que afirmam que os metais-traço podem influenciar o desempenho da digestão anaeróbia em reatores. Assim, neste trabalho foram monitoradas as concentrações totais dos metais-traços.

Portanto, o objetivo principal deste trabalho de monitorar as correntes afluentes e efluentes dos reatores metanogênicos foi cumprido e as faixas de concentração total de cobre, ferro e manganês presentes nas amostras de melaço analisadas não causaram uma redução no desempenho do biorreator, não exercendo um efeito de inibição na produção de metano ou restringindo a eficiência de remoção de DQO no biorreator. Assim, para as concentrações dos metais de entrada analisadas para o melaço (cobre 36,78 a 449,38 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ferro 154,61 a 2160,31 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e manganês 25,79 a 391,83 $\mu\text{g.L}^{-1}$) não foi verificada uma correlação de influência entre as faixas de concentração dos metais e a eficiência de remoção de matéria orgânica e a *PVM*.

Para vinhaça as faixas de concentração afluentes avaliadas do cobre, ferro e manganês foram, respectivamente, 41,18 a 889,63 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 960,44 a 5952,93 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 228,29 a 2554,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$, mas, devido a condição de operação do reator metanogênico com temperatura extrema, juntamente com a complexidade desta água residuária, que possui frações de difícil digestão, não foi possível a verificação do efeito das concentrações dos metais no desempenho do biorreator.

Destaca-se a grande atenção necessária para digerir acidamente a grande quantidade de amostras de melaço e vinhaça, sendo que as amostras de vinhaça apresentaram um grau de dificuldade superior que as de melaço por sua complexidade. Apesar da dificuldade em digerir a vinhaça e dos baixos desempenhos obtidos pelo reator alimentado com vinhaça, devido às suas características de composição, a vinhaça pode causar maiores impactos ambientais que o melaço. Por isso, existe uma grande demanda por estudos relacionados a digestão anaeróbia de vinhaça e este trabalho encontra-se neste contexto.

Houve também um intenso aprendizado durante o estudo das metodologias da química analítica, a execução dos procedimentos experimentais e o tratamento dos dados obtidos. Este trabalho ofereceu a oportunidade de aprofundamento nos temas abordados de grande relevância para área ambiental. Como fruto deste trabalho, publicou-se o artigo intitulado “Monitoramento das Concentrações Totais de Cobre, Ferro e Manganês na Digestão Anaeróbia de Melaço” (SILVA, YABUKI, GARCIA, 2019).

Como desenvolvimentos futuros deste trabalho, pode-se:

i) aumentar a abrangência das análises de águas residuárias, com atenção especial para a vinhaça devido a sua complexidade e a sua maior importância ambiental, uma vez que a vinhaça pode causar maiores impactos ambientais que o melaço (ROSSETTO, 2008;

FUESS, GARCIA, 2012);

ii) aumentar a quantidade de amostras analisadas para cada reator em operação e fixar as condições operacionais dos reatores durante todo o monitoramento de concentrações totais de metais;

iii) realizar os mesmos testes de monitoramento para amostras de melaço e vinhaça coletadas de outras usinas de açúcar e álcool com áreas de cultivo com mesmo solo e também comparar entre regiões (nordeste e sudeste, por exemplo);

iv) realizar amostragem e caracterização detalhada da área de cultivo para compreender melhor os fatores ambientais que determinam as concentrações de metais na vinhaça e no melaço;

v) realizar ensaios metanogênicos com condições controladas para cada elemento analisado separadamente e combinados (somente Cu, somente Fe e somente Mn; Cu e Fe; Cu e Mn; Fe e Mn; Cu, Fe e Mn), testando diferentes doses suplementares de cada metal, ampliando as faixas de concentração dos metais analisadas e verificando se há interferência na produção de biogás e na eficiência de remoção de DQO para cada concentração dos metais traço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AWWA- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WEF- WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., Washington, D.C., U.S.A., 2005, 1600 p.

ADORNO, M.A.T.; HIRASAWA, J.S.; VARESCHE, M.B.A. Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2-C6) by GC/FID: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (LLE). *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, p. 406–414, 2014.

AKINBILE, C.O.; YUSOFF, M.S. Environmental Impact of Leachate Pollution on Groundwater Supplies in Akure, Nigeria. *International Journal of Environmental Science and Development*, v.2, n.1, fev. 2011.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos- Gerência-Geral Alimentos nº 12*, 24 de julho de 1978. Disponível em: <<https://goo.gl/T7Mo4s>> Acesso em 20 out. 2017.

AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

BLUNDI, C.E., GADÊLHA, R.F., 2001. *Metodologia para determinação de matéria orgânica específica em águas residuárias. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: metodologias*, v. 2, Belo Horizonte: FINEP, Cap. 1, p. 9-17.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; ELGER, S. (2005). *Introdução à engenharia Ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável*. São Paulo: Pearson Prentice Hall.

BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.

CALIJURI, M.C.; CUNHA, D.G.F.; MOCCELLIN, J. Fundamentos Ecológicos e Ciclos Naturais. In: CALIJURI, M.C.; CUNHA, D.G.F. (Coordenadores). *Engenharia Ambiental - Conceitos, Tecnologia e Gestão*. 1ª ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T.L.; DIAS, M.O.S.; JESUS, C.D.F.; MANTELATTO, P.E.; CUNHA, M.P.; FRANCO, H.C.J.; CARDOSO, T.F.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C.E.V.; BONOMI, A. Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 14, p. 399 - 410, 2012.

CAVALHEIRO, A.J.; COUTINHO, I.D.; LEME, G.M.; SILVA, A.A.; SILVA, A.P.D. Biomassa para bioenergia. In: LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Orgs.). *Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação*. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Norma P4.231: *Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola*. 3ª Edição, 2ª Versão - São Paulo, 2015.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4044 - 4064, 2008.

CHERNICHARO, C.A. *Reatores anaeróbios*. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) – UFMG, v. 5, 246 p., 1997.

CHOONG, Y.Y.; NORLI, I.; ABDULLAH, A.Z.; YHAYAC, 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.; MARINHO, J.F.U.; FONTANETTI, C.S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Management* (Elmsford), v. 33, p. 2752-2761, 2013.

CORÁ, J.E.; ARAUJO, A.V.; PEREIRA, G.T.; BERALDO, J.M.G. Variabilidade espacial de atributos do solo para adoção do sistema de agricultura de precisão na cultura de cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, n. 6, p. 1013-1021, 2004.

COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C.A.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 548-552. 2002.

COSTA, M.C.G.; MIOTTI, A.A.; FERREIRA, T.O.; ROMERO, R.E. Teor de nutrientes e viabilidade da bananicultura em Cambissolos com diferentes profundidades. *Bragantia*, vol.75, n.3, Campinas, Maio, p.335-343, 2016.

CÔRTEZ, A.R.P.; PERINOTTO, J.A.J. Fácies e associação de fácies da Formação Piramboia na região de Descalvado (SP). *Revista Geologia USP, Série Científica*, v. 15, n. 3-4, 2015. DOI: 10.11606/issn.2316-9095.v15i3-4p23-40

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. *Geologia e Recursos Minerais do Estado de São Paulo*. 2019. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Geologia/Geologia-Basica/Cartografia-Geologica-Regional-624.html>>. Acesso em: 20 jul 2019.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from waste and renewable resources: An Introduction. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

DETMAN, A.; CHOJNACKA, A.; BŁASZCZYK, M.; KAŻMIERCZAK, W.; PIOTROWSKI, J.; SIKORA, A. Biohydrogen and Biomethane (Biogas) Production in the Consecutive Stages of Anaerobic Digestion of Molasses. *Polish Journal of Environmental Studies*, v.26, n.3, p. 1023-1029, 2017.

DIMPE, K.M.; NGILA, J.C.; MABUBA, N.; NOMGONGO, P.N. Evaluation of sample preparation methods for the detection of total metal content using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) in wastewater and sludge. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 76-78, p. 42-48, 2014.

DIMPE, M. *Sample preparation techniques for determination of total metal content in wastewater treatment plants in Gauteng Province*. 2015. Dissertation (Master of Science Degree in Chemistry) - Department of Applied Chemistry, University of Johannesburg, Johannesburg, África do Sul, 2015.

EMBRAPA- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Biorrefinarias*. Agroenergia, p. 1-6, 2011. Disponível em: <<https://goo.gl/wEp6ab>>, Acesso em 17 out. 2017.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. ALCARDE, A.R. *Árvore do conhecimento, cana-de-açúcar*. AGEITEC- Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2017. Disponível em: <<https://goo.gl/Jrmypb>>. Acesso em 20 out. 2017.

FERMOSO, F.G.; BARTACEK, J.; JANSEN, S.; LENS, P.N.L. Metal supplementation to USAB bioreactors: from cell-metal interactions to full-scale application. *Science of Total Environment*, v. 407, n. 12, p. 3652–3667, 2009.

FERMOSO, F.G.; BARTACEK, J.; CHUNG, C.; LENS, P. Supplementation of cobalt to UASB reactors by pulse dosing: CoCl₂ versus CoEDTA²⁻ pulses. *Biochemical Engineering Journal*, v. 42, n.2, p. 111–119, 2008.

FUESS, L.T.; GARCIA, M.L. *Qual o valor da vinhaça? Mitigação de impacto ambiental e recuperação de energia por meio da digestão anaeróbica*. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2012. 130 p.

FUESS, L.T.; GARCIA, M.L. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. *Journal of Environmental Management*, v. 145, p. 210-229, jul, 2014.

FUESS, L.T. *Potencial Contaminante e Energético da Vinhaça: Riscos de Contaminação ao Solo e Recursos Hídricos e Recuperação de Energia a Partir da Digestão Anaeróbia*. 2013. 161 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2013.

FUESS, L.T.; KLEIN, B.C.; CHAGAS, M.F.; REZENDE, M.C.A.F.; GARCIA, M.L.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Diversifying the technological strategies for recovering bioenergy from the two-phase anaerobic digestion of sugarcane vinasse: An integrated techno-economic and environmental approach. *Renewable Energy*, v. 122, p. 674 - 687, 2018.

GEYER, R.; JAMBECK, J.R.; LAW, K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, v. 3, n. 7, 19 jul. 2017.

GINÉ, M.F. *Espectrometria de emissão atômica. Plasma acoplado indutivamente ICP-AES*. Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo (USP), 1998. p. 149.

HAN, W.; BING WANG, B.; ZHOU, Y.; WANG, D.; WANG, Y.; YUE, L.; LI, Y.; REN, N. Fermentative hydrogen production from molasses wastewater in a continuous mixed immobilized sludge reactor. *Bioresource Technology*, v. 110, p. 219–223, 2012.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Cidades*. 2018. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 22 jul. 2019.

IEA - INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. RAMOS, R. C.; NACHILUK, K. Setor Sucroenergético do Estado de São Paulo Frente à Crise Econômica. 2016 Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=14060>>. Acesso em 17 out. 2017.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Energy Outlook, 2016- Executive Summary*. Paris, França, 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/Ctbdpa>>. Acesso em 17 out. 2017.

IF- INSTITUTO FLORESTAL. *Mapa Pedológico do Estado de São Paulo - revisado e ampliado*. 2017. Disponível em: <https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/institutoflorestal/wp-content/uploads/sites/234/2017/11/MAPA-PEDOLOGICO_SP_ROSSI_2017.pdf>. Acesso em: 20 jul 2019.

IPCC- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. *Climate Change 2014 Synthesis Report*. 2014. Disponível em: <<https://goo.gl/kKXHm4>>. Acesso em 16 out. 2017.

JANKE, L.; LEITE, A.F.; NIKOLAUSZ, M.; SCHMIDT, T.; LIEBETRAU, J.; NELLES, M.; STINNER, W. Biogas Production from Sugarcane Waste: Assessment on Kinetic Challenges for Process Designing. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 16, p. 20685-20703, 2015.

JANKE, L.; LEITE, A.F.; BATISTA, K.; SILVA, W.; NIKOLAUSZ, M.; NELLE, 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*, v. 217, p.10-20, 2016.

KAMPA, M.; CASTANAS, E. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, v. 151, jan. 2008, p. 362-367, 2008.

KIANG, C; BASSO, J.B.; SOTO, M.A. Impactos da fertirrigação da cana-de-açúcar por vinhaça em corpos d'água. In: FONTANETTI, C. S.; BUENO, O. C. (Org.). *Cana de açúcar e seus impactos: uma visão acadêmica*. Bauru- SP: Ed. Canal 6, 2017, cap. 11.

KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. (Orgs.) *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*. São Paulo: EditSBQ, v. 1, p. 572, 2016.

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

LI, Z.; MA, Z.; VAN DER KUIJP, T.J.; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, v. 468–469, 15 jan. 2014, p. 843-853.

MASSOLI, M. *Caracterização litofaciológica das formações Pirambóia e Botucatu, em subsuperfície, no município de Ribeirão Preto (SP), e sua aplicação na prospecção de águas subterrâneas*. 2007. 50 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2007.

MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALLET, O.; MANTELATTO, 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.

MUTTON, M.A.; ROSSETTO, R.; MUTTON, M.J.R. Utilização agrícola da vinhaça. In: CORTEZ, L.A.B. (Cord.). *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*. São Paulo: Blucher: FAPESP, cap. 10, 2010.

NASA- NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. *Climate Change and Global Warming, Vital Signs of the Planet*. EUA, 2019. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/>>. Acesso em 31 ago. 2019.

NIZ, M.Y.K., *Produção biológica de hidrogênio e metano a partir de vinhaça de cana-de-açúcar em termofilia extrema*. 2019. 144 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

OLIVEIRA, C.A. *Digestão anaeróbia termofílica do melaço de cana-de-açúcar em reatores de leito fixo estruturado de duas fases e fase única para a produção de biogás*. 2018. 132p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

PETRY, C.F. *Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES*. 2005. Dissertação (Mestre em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PERNA, V.; CASTELLÓ, E.; WENZEL, J.; ZAMPOL, C.; LIMA, D.M.F.; BORZACCONI, L.; VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; ETCHEBEHERE, C. Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 54-62, 2013.

PINHEIRO, A.C.A.; LISBOA, M.T.; RIBEIRO, A.S.; NUNES, A.M.; YAMASAKI, A. Avaliação da mineralização de arroz em sistema de refluxo para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 6-9, 2014.

PUGLIANO, L.M.; BARROS, V.G.; DUDA, R.M.; OLIVEIRA, R.A. Produção de biogás a partir da vinhaça e melaço utilizando reatores UASB. *Ciência & Tecnologia: Fatec-JB*, Jaboticabal, v. 6, n. 1, p. 49-53, 2014. Disponível em: <<https://goo.gl/JLwRms>>. Acesso em 18 out. 2017.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D.I.; GURSHARAN, S. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology*, v. 143, p. 632-641, 2013.

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

SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. (Orgs.). *Sugarcane Bioenergy, Sugar and Ethanol. Technology and Prospects*. Universidade Federal de Viçosa. Brasília: Ministério da Agricultura; Viçosa, MG, 568 p, 2012.

SCHNEIDER, R.L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, 1974, v.1, p. 41-65.

SCHWARZENBACH, R.P.; EGLI, T.; HOFSTETTER, T.B.; VON GUNTEN, U.; WEHRLI, B. Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, p. 109–36, 2010.

SEABRA, J.E.A. *Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil*. 2008. 274 f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SILVA, C.M.R.; YABUKI, L.N.M.; GARCIA, M.L. Monitoramento das Concentrações Totais de Cobre, Ferro e Manganês na Digestão Anaeróbia de Melaço. *Holos Environment*, v. 19, n. 2, 2019. DOI: [10.14295/holos.v19i2.12332](https://doi.org/10.14295/holos.v19i2.12332)

STANDARD, E. Characterization of Sludges - Determination of Trace Elements and Phosphorus - Aqua Regia Extraction Methods. *European Committee for Standardization*, EN 13346:2000, Brussels, 2000.

SOTO, M.A.; BASSO, J.B.; KIANG, C.H. Impacto da fertirrigação da cana-de-açúcar por vinhaça nas propriedades físico-químicas e hidráulicas do solo. In: FONTANETTI, C.S.; BUENO, O.C. (Org.). *Cana de açúcar e seus impactos: uma visão acadêmica*. Bauru- SP: Ed. Canal 6, cap. 6, 2017.

SOUSA, D.M.G.; LOBATO, E. *Latosolos*. Bioma cerrado. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, DF, Brasil, 2017. Disponível em: <<https://goo.gl/XhcFMB>>. Acesso em: 23 jun. 2019.

SZYMANSKI, M.S.E.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W.N. Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 31, n. 4, p. 901-912, 2010.

THANH, P.M.; KETHEESAN, B.; YAN, Z.; STUCKEY, D. Trace metal speciation and bioavailability in anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances*, v.34, p.122-136, 2016.

TN AMBIENTAL. *Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) São Martinho S/A, Pradópolis - SP*. p. 86, 2017. Disponível em: <https://www.pradopolis.sp.leg.br/rima_-20170824-final.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2019.

TORQUATO, S.A.; JESUS, K.R.E. *Complementaridade da matriz energética brasileira: o potencial da cana-de-açúcar e seus co-produtos*. Embrapa, Meio Ambiente, 2015. Disponível em: <<https://goo.gl/9JQRgy>>. Acesso em 17 out. 2017.

ÜSTÜN, G.E. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants. *J. Hazard. Mater.* 172, p. 833–838, 2009.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 6010C: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods (SW846). Washington: USEPA, 2007.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Washington: USEPA, 1996.

VALDUGA, E.; VALÉRIO, A.; TREICHEL, H.; DI LUCCIO, M. Pré-tratamentos de melaço de cana-de-açúcar e água de maceração de milho para a bioprodução de carotenóides. *Química. Nova*, v. 30, n. 8, p. 1860-1866, 2007.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA, Universidade Federal de Minas Gerais. v. 1, 3. ed, 2005.

VON SPERLING, M. *Lagoas de estabilização*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, 134 p., 1996.

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.

ZANDVOORT, M. H.; VAN 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, p. 293–301, 2006.

ZAINE, J.E. *Geologia da Formação Rio Claro na folha Rio Claro (SP)*. 1994. 98 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1994.

ZHANG, C. *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*, Wiley & Sons, New Jersey, 2007.