

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL

**EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DE VINHAÇA BIODIGERIDA
EM REATORES ANAERÓBIOS HORIZONTAIS DE LEITO
FIXO (RAHLF) SUBMETIDA AO PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO FENTON**

Jorge Otavio Silva Nunes

Tecnólogo em Biocombustíveis

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL

**EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DE VINHAÇA BIODIGERIDA
EM REATORES ANAERÓBIOS HORIZONTAIS DE LEITO
FIXO (RAHLF) SUBMETIDA AO PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO FENTON**

Discente: Jorge Otavio Silva Nunes

Orientadora: Profa. Dra. Rose Maria Duda
Coorientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira

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

N972e	Nunes, Jorge Otavio Silva
	Efeito da recirculação de vinhaça biodigerida em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) submetida ao processo oxidativo avançado Fenton / Jorge Otavio Silva Nunes. -- Jaboticabal, 2022
	82 p. : il., tabs., fotos
	Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal
	Orientadora: Rose Maria Duda Coorientador: Roberto Alves de Oliveira
	1. Biogás. 2. Digestão anaeróbia. 3. Metano. 4. Processos oxidativos avançados (POA). 5. Vinhoto. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DE VINHAÇA BIODIGERIDA EM REATORES ANAERÓBIOS HORIZONTAIS DE LEITO FIXO (RAHFL) SUBMETIDA AO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON

AUTOR: JORGE OTAVIO SILVA NUNES

ORIENTADORA: ROSE MARIA DUDA

COORIENTADOR: ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

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

Profa. Dra. ROSE MARIA DUDA (Participação Presencial)
Produção de Biogas Tratamento de Águas Residuárias / FATEC Jaboticabal/SP

Prof. Dr. ARNALDO SARTI (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / IQ / UNESP - Araraquara

Prof. LEONARDO LUCAS MADALENO (Participação Presencial)
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza / FATEC - Jaboticabal/SP

Jaboticabal, 28 de julho de 2022

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Jorge Otavio Silva Nunes — Filho de Sérgio Alexandre Nunes e Rosinéia da Penha da Silva, nascido em Carmo do Rio Claro, no Estado de Minas Gerais, no dia 26 de janeiro de 1997. Graduado em Tecnologia em Biocombustíveis pela Faculdade de Tecnologia Nilo de Stéfani de Jaboticabal (FATEC) – SP, em agosto de 2019. Desde o início da graduação atua na área de tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos tratando vinhaça, água residuária de bovino e água residuária do despolpamento do café obtendo duas bolsas de iniciação científica. Em agosto de 2019 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, Jaboticabal - SP no Laboratório de Saneamento Ambiental (Departamento de Engenharia e Ciências Exatas), atuando na área de tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos e produção de biogás.

Ao meus queridos pais **Sérgio e Rosinéia**,
muito obrigado pelos ensinamentos,
pelo amor, carinho e incentivo. Amo muito vocês!!!

Aos meus queridos **amigos**,
agradeço pelo apoio e carinho!!!

À minha namorada **Jaqueline**, muito obrigado pelo apoio,
carinho, amor e companheirismo!!!

DEDICO E AGRADEÇO

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e saúde, em todas as etapas deste estudo e nos momentos mais turbulentos.

À minha orientadora Professora Dra. Rose Maria Duda, pela confiança depositada e oportunidade de realização do curso de Pós-Graduação ao nível de Mestrado, pelos conselhos, compreensão, encorajamento e enorme disposição ao longo dos anos em que trabalhamos juntos.

Ao meu coorientador Professor Dr. Roberto Alves de Oliveira, por acreditar em mim, pelos conselhos, pelas críticas e por todas as palavras de apoio.

A Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista (FCAV/UNESP), em particular, o Laboratório de Saneamento Ambiental e o Departamento de Engenharia Rural, disponibilizando recursos e instalações para realizar este trabalho.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação pela disposição e ajuda sempre prestada, em especial à Eliana, Márcia, Branca e Diego pela simpatia e solicitude.

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

Aos Funcionários do Departamento de Engenharia e Ciências Exatas: Ailton, Davi, João, Marquinho e Carlos pela amizade, convivência, conselhos e auxílios prestados.

Aos professores, técnicos de laboratório e amigos em especial ao vigilante André (que Deus o guarde sempre ao seu lado) da Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) que sempre se disponibilizaram em ajudar.

Também agradeço a Daniele, Luan, Valciney, Áureo, Wilmar, Denis, Alexandra (Lelê), Amanda, Renatinha, Stellinha, Vivian, Michel, Eliane, Bal, Beatriz, Gabi, Bruna e Lilian sentirei muita saudade de vocês! Obrigado pela amizade, companheirismo, ajuda e por todos os bons momentos que passamos juntos.

Aos meus pais Sérgio e Rosineia, meu irmão Kaique e toda minha família, que a cada momento e vitória de minha vida, estiveram presentes, pelo apoio, por tudo que fizeram na vida para me proporcionar essa e outras tantas conquistas.

À minha amada Jaqueline e minha pequena Júlia, sou eternamente grato pelo apoio e por terem compreendido a minha ausência, e por sempre estarem ao meu lado, mesmo distantes. Esta conquista é de vocês também!!!

Aos integrantes da banca de qualificação: Dr. Luciano Santos Rodrigues e Dr. Valderi Duarte Leite, agradeço pela participação e contribuição.

Às Usinas Pitangueiras e São Fransico pelo fornecimento do resíduo para realização desta pesquisa.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

Sumário.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral.....	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	6
3.1 Vinhaça de cana-de-açúcar	6
3.2 Bioquímica da digestão anaeróbia	8
3.3 Digestão anaeróbia da vinhaça.....	10
3.3.1 Reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).....	11
3.3.2 Reatores anaeróbios em série para tratamento de vinhaça.....	13
3.3.3 Recirculação do efluente no tratamento da vinhaça	15
3.3.4 Processos de oxidação avançada (POA) e processo Fenton	16
4. MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 Local	19
4.2 Configuração do sistema experimental composto pelos reatores anaeróbios de leito fixo (RAHLF) em série	19
4.3 Características do afluente e inóculo	20
4.4 Condições operacionais aplicadas na operação dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF).....	22
4.5 Processo oxidativo avançado - Fenton	23
4.6 Análises físico-químicas do afluente, efluentes, lodo e biogás.....	24
4.7 Análise estatística.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Temperatura durante a operação do sistema.....	27
5.2 pH, alcalinidade, ácidos voláteis totais e nitrogênio amoniacal	28
5.3 Demanda química de oxigênio, sólidos suspensos e respectivas eficiências de remoção.....	33

5.4	<i>Efeito do processo Fenton na disponibilidade de nutrientes e eficiência de remoção.....</i>	35
5.5	<i>Produção de metano e estimativa teórica da produção de energia elétrica.....</i>	39
5.6	<i>Sólidos totais e voláteis no lodo dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série.....</i>	42
5.7	<i>Concentrações de sulfato e sulfeto no afluente e efluentes dos reatores RAHLF..</i>	45
5.8	<i>Análise do perfil longitudinal dos reatores RAHLF</i>	46
5.9	<i>Caracterização do efluente do RAHLF – R4 submetido ao processo Fenton.....</i>	49
5.10	<i>Análise dos componentes principais (ACP).....</i>	51
6.	<i>CONCLUSÕES.....</i>	55
	<i>REFERÊNCIAS.....</i>	56

EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DE VINHAÇA BIODIGERIDA EM REATORES ANAERÓBIOS HORIZONTAIS DE LEITO FIXO (RAHLF) SUBMETIDA AO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON

RESUMO – O interesse mundial por alternativas aos combustíveis fósseis, como o etanol e o biogás tem se destacado. Na produção de etanol da cana-de-açúcar são gerados grandes volumes de vinhaça e a digestão anaeróbia pode ser uma alternativa para a produção de biogás e melhorar a qualidade deste efluente agroindustrial. Neste trabalho foi utilizado quatro reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série (R1, R2, R3 e R4) objetivando-se o tratamento da vinhaça e produção de biogás utilizando a recirculação do efluente do R4, para diluição da vinhaça bruta e o aproveitamento da alcalinidade. Mas a recirculação do efluente em reatores anaeróbios tratando vinhaça por longos períodos pode acarretar acúmulo de material recalcitrante e a diminuição da produção de metano. Portanto, com o intuito de estudar os RAHLF e a recirculação do efluente, o experimento foi dividido em três fases (Fases I, II e III) aplicando-se as cargas orgânicas volumétrica (COV) médias no R1, de 19,7; 15,5 e 14,3 g DQO_{total} (L d)⁻¹, respectivamente. Na fase I, foi realizado o aumento na taxa de recirculação do efluente do R4 até valores de 50%. Já nas fases II e III, o efluente do R4 foi submetido ao processo oxidativo avançado Fenton antes da recirculação. As taxas de recirculação foram mantidas em 50%, no entanto na fase III, não foi recirculado o lodo químico gerado na reação de Fenton. Para o sistema composto pelos quatro RAHLF (R1+R2+R3+R4), em série, foram observados valores médios de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) de 32; 58 e 52% e produção volumétrica de metano (PVM) de 0,53; 0,43 e 0,50 L CH₄ (L d)⁻¹, nas Fases I, II e III, respectivamente. A aplicação do processo Fenton no efluente recirculado nas Fases II e III, melhorou a eficiência de remoção de DQO_{total} do sistema comparados à fase I, com produções de metano estáveis e aproximadamente 70% de metano no biogás.

Palavras-chave: biogás, digestão anaeróbia, metano, processos oxidativos avançados (POA), vinhoto.

EFFECT OF BIODIGERATED VINASSE RECIRCULATION IN HORIZONTAL ANAEROBIC FIXED BED REACTORS (HAFBR) SUBMITTED TO THE FENTON ADVANCED OXIDATIVE PROCESS

ABSTRACT - The worldwide interest in alternatives to fossil fuels, such as ethanol and biogas, has been highlighted. In the production of ethanol from sugarcane, large volumes of vinasse are generated, and anaerobic digestion can be an alternative to produce biogas and improve the quality of this agro-industrial effluent. In this work, four horizontal anaerobic fixed bed reactors (HAFBR) were used, in series (R1, R2, R3 and R4), with the objective of treating vinasse and production of biogas using the recirculation of the effluent from R4, for the dilution of the vinasse. crude and the use of alkalinity. But the recirculation of effluent in anaerobic reactors treating vinasse for long periods can lead to accumulation of recalcitrant material and a decrease in methane production. Therefore, to study HAFBR and effluent recirculation, the experiment was divided into three phases (Phases I, II and III) applying the average organic rate loads (OLR) in R1, of 19.7; 15.5 and 14.3 g total COD (L d)⁻¹, respectively. In phase I, the R4 effluent recirculation rate was increased up to 50%. In phases II and III, the R4 effluent was subjected to the Fenton advanced oxidative process before recirculation. The recirculation rates were maintained at 50%, however in phase III, the sludge generated in the Fenton reaction was not recirculated. For the system composed of the four RAHLF (R1+R2+R3+R4), in series, mean values of removal of chemical demand for total oxygen (COD_{total}) of 32 were observed; 58 and 52% and volumetric methane production (VMP) of 0.53; 0.43 and 0.50 L CH₄ (L d)⁻¹, in Phases I, II and III, respectively. The application of the Fenton process in the recirculated effluent in Phases II and III, improved the efficiency of removal of total COD from the system compared to phase I, with stable methane productions and approximately 70% of methane in the biogas.

Keywords: biogas, anaerobic digestion, methane, advanced oxidative processes (AOP's), vinasse.

LISTA DE ABREVIATURAS

AI	- Alcalinidade intermediária
AP	- Alcalinidade parcial
AT	- Alcalinidade total
AVT	- Ácidos voláteis totais
AGV	- Ácidos graxos voláteis
COD	- Chemical oxygen demand
COV	- Carga orgânica volumétrica
DA	- Digestão anaeróbia
DQO	- Demanda química de oxigênio
N-am	- Nitrogênio amoniacal
NTK	- Nitrogênio Total Kjeldahl
ORL	- Organic load rate
P-total	- Fósforo total
PEM	- Produção específica de metano
pH	- Potencial hidrogeniônico
PMV	- Produção volumétrica de metano
SST	- Sólidos suspensos totais
SSV	- Sólidos suspensos voláteis
ST	- Sólidos totais
SV	- Sólidos voláteis
TDH	- Tempo de detenção hidráulica
RAHLF	- Reator anaeróbio horizontal de leito fixo

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.** Características médias da vinhaça de cana-de-açúcar utilizada durante o período de operação do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) 21
- TABELA 2.** Condições operacionais aplicadas nos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série, no tratamento anaeróbio da vinhaça: carga orgânica volumétrica (COV), taxa de recirculação do efluente (RR), tempo de detenção hidráulica (TDH) e fonte de alcalinidade, nas fases I, II e III 23
- TABELA 3.** Exames físicos e determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos realizados no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF), em série 26
- TABELA 4.** Valores médios e coeficientes de variação da temperatura (°C) do ar, máxima, mínima e média durante a operação do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) 27
- TABELA 5.** Valores médios e coeficientes de variação (CV) da alcalinidade total (AT) e parcial (AP), ácidos voláteis (AVT), nitrogênio amoniacal (N-am) e relações Al/AP e AVT/AT no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) 32
- TABELA 6.** Valores médios e coeficientes de variação de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}), dissolvida (DQO_{diss}) e sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série 34
- TABELA 7.** Relação DQO:NTK:P-total e concentração de nitrogênio total kjeldahl (NTK) e fósforo total (P-total) e respectivos coeficientes de variação (CV em %) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4) 36
- TABELA 8.** Valores médios e coeficientes de variação (CV em %) de ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4) 37
- TABELA 9.** Valores médios e coeficientes de variação (CV em %) de potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na) no afluente e efluentes

do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4)	38
TABELA 10. Valores médios e coeficientes de variação (CV) da produção volumétrica de metano (PVM), produção específica de metano (PEM), estimativa de energia elétrica e concentração de metano (% metano) no biogás do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série	41
TABELA 11. Valores da taxa de carregamento orgânico do lodo (TCL) e tempo de retenção de sólidos (TRS) nos reatores RAHLF	45
TABELA 12. Valores médios e coeficientes de variação (CV) do sulfato e sulfeto no afluente e efluentes dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série.....	46
TABELA 13. Caracterização do lodo químico gerado e do sobrenadante do efluente do RAHLF (R4), após a reação de Fenton	50

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol na indústria sucroenergética.....7
- FIGURA 2.** Rotas metabólicas da digestão anaeróbia com sulfetogênese9
- FIGURA 3.** Representação esquemática do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios horizontais de leito fixo e alta taxa (RAHLF), em série20
- FIGURA 4.** Aspecto da vinhaça biodigerida após o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF – R4) (a), sobrenadante e lodo químico sedimentado após a aplicação da reação de Fenton, na vinhaça biodigerida no RAHLF – R4 (b) e (c), respectivamente; vinhaça biodigerida no RAHLF – R4 após aplicação da reação de Fenton (d)24
- FIGURA 5.** Valores de variação de temperatura (°C) máxima, mínima e média do ar, durante a operação do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais com leito fixo (RAHLF), em série28
- FIGURA 6.** Valores de pH (A), alcalinidade parcial (AP) (B), intermediária (AI) (C) e total (AT) (D) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série29
- FIGURA 7.** Valores de nitrogênio amoniacal (N-am) (A), ácidos voláteis totais (AVT) (B), relação da alcalinidade intermediária pela parcial (AI/AP) (C) e relação dos ácidos voláteis totais pela alcalinidade total (AVT/AT) (D) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série30
- FIGURA 8.** Eficiências de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) e dissolvida (DQO_{diss}) no afluente e efluentes do sistema com os reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série35
- FIGURA 9.** Produção volumétrica de metano (PVM) obtidas nos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), versus a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R140
- FIGURA 10.** Concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), nos pontos de coleta de lodo (P1 a P6), nos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF), em série.....43
- FIGURA 11.** Relação entre os sólidos voláteis (SV) e sólidos totais (ST), nos pontos

de coleta de lodo (P1 a P6) dos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF), em série.....	44
FIGURA 12. Incrustações observadas na tubulação e caixa do afluente durante a operação dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), na fase II	44
FIGURA 13. Perfil longitudinal (pontos P1 a P28) da alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI) e relação AI/AP no sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito (RAHLF)	47
FIGURA 14. Perfil longitudinal (pontos P1 a P28) do potencial hidrogeniônico (pH), ácidos voláteis totais (AVT), nitrogênio amoniacal (N-am) e demanda química de oxigênio dissolvida (DQO_{diss}) no sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF)	48
FIGURA 15. Perfil longitudinal (pontos P1 a P28) do ortofosfato no sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF).....	49
FIGURA 16. Análise de componentes principais (CP1 x CP2) para o sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série, na fase I.....	52
FIGURA 17. Análise de componentes principais (CP1 x CP2) para o sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série, na fase II.....	53
FIGURA 18. Análise de componentes principais (CP1 x CP2) para o sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série, na fase III.....	54

1. INTRODUÇÃO

A indústria sucroenergética desempenha um importante papel econômico no Brasil, pois o etanol utilizado como combustível veicular, contribui para a geração do produto interno bruto (DA SILVA *et al.*, 2022). Na safra de 2020/2021, o Brasil produziu aproximadamente 32,5 milhões de litros de etanol e o Estado de São Paulo foi responsável pela produção de 14,4 milhões de litros de etanol, (UNICA, 2021), o que equivale aproximadamente 50% da produção nacional.

No ano de 2015, o Brasil participou da 21^a Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP 21) e assumiu o compromisso de aumentar até 2030, para 18 e 45% o uso da biomassa no fornecimento total de energia primária e a participação das energias renováveis na matriz energética nacional, respectivamente (MACHADO *et al.*, 2020). Para atingir essas metas foi criado o RenovaBio, promovendo a expansão da produção de biocombustíveis como etanol, biodiesel, biometano e combustíveis renováveis de aviação (SILVA *et al.*, 2021).

No entanto a expansão da produção de etanol da cana-de-açúcar, por exemplo, provocará aumento significativo na geração de vinhaça (SILVA *et al.*, 2021). Durante a produção de etanol gera-se de 10 a 14 L de vinhaça, para cada litro de etanol produzido (ORTEGÓN *et al.*, 2016). De acordo com Parsaee; Kiani Deh Kiani; Karimi, (2019), a vinhaça é o produto líquido resultante da destilação do etanol da cana-de-açúcar e uma das maiores fontes de efluentes industriais do mundo.

A vinhaça é constituída de 94 a 97% de água, Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^{+} , melanoidinas e quantidades residuais de açúcar, álcool, fenóis e metais pesados, além de conter alto teor de proteínas, que são facilmente oxidadas gerando odor fétido (BARROS; DUDA; OLIVEIRA, 2016; CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013; LI; CHEN; WU, 2019; PARSAAE; KIANI DEH KIANI; KARIMI, 2019). No entanto, a composição química da vinhaça depende das características do solo, variedade da cana, período da safra e processo industrial usado na produção de etanol (ARIMI *et al.*, 2014).

No Brasil a vinhaça é utilizada, principalmente na fertirrigação dos canaviais, em virtude dos compostos que podem substituir os fertilizantes minerais, como o potássio (CETESB, 2015). No entanto, em virtude da ampla utilização, a fertirrigação com vinhaça tornou-se objeto de muita pesquisa e há um consenso geral de que o uso de forma desordenada pode causar efeitos nocivos ao meio ambiente (DA SILVA,

et al., 2022). Entre os problemas do uso desordenado da vinhaça na fertirrigação estão os riscos de salinização, redução da atividade microbiana no solos, contaminação das águas subterrâneas, além de contribuir para alguns problemas ambientais, como a emissão de gases de efeito estufa durante o transporte e armazenamento temporário, além de provocar odor desagradável (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013; DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; FUESS; GARCIA, 2014; LYRA; ROLIM; SILVA, 2003).

A utilização da digestão anaeróbia é boa estratégia para o aproveitamento energético da vinhaça, além de amenizar os possíveis impactos gerados pela utilização da fertirrigação da vinhaça *in natura* no solo. O metano recuperado na digestão anaeróbia da vinhaça pode substituir os combustíveis fósseis, reduzindo a emissão de gases de efeito estufa (BARRERA *et al.*, 2016). Recentemente, foi instituída a Estratégia Federal de Incentivo ao Uso Sustentável de Biogás e Biometano, e entre as principais fontes de biogás e biometano citadas na Estratégia Federal estão os resíduos da cadeia sucroenergética (DECRETO Nº 11.003, 2022), o que deverá proporcionar muitas iniciativas referentes à produção de biogás neste setor.

A digestão anaeróbia é reconhecida como uma alternativa interessante para o tratamento da vinhaça e obtenção de energia. No entanto, as diferentes configurações de reatores anaeróbios e estratégias operacionais para obter estabilidade na produção de metano e qualidade da vinhaça biodigerida são questões que devem ser estudadas e melhoradas para a ampla produção de biogás a partir da vinhaça (BARROS *et al.*, 2017).

A configuração de reatores anaeróbios em série pode trazer vantagens ao processo anaeróbio, como a possibilidade de trabalhar com elevadas cargas orgânicas volumétricas (COV) com produções estáveis de metano, prevenir sobrecargas orgânicas e favorecer a estabilidade do sistema (BOTELLO SUÁREZ *et al.*, 2018; MENG *et al.*, 2017; PARSAAEE; KIANI DEH KIANI; KARIMI, 2019).

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) possui baixa complexidade estrutural, requer pequenas áreas para implantação, além de manter alta concentração de biomassa aderida ao suporte, boas características hidrodinâmicas e tempo de detenção hidráulico relativamente curtos para elevadas cargas orgânicas (DOS SANTOS; DE OLIVEIRA, 2011; DUDA *et al.*, 2015).

A recirculação da vinhaça biodigerida é muito comum no tratamento anaeróbio, para substituir o uso da água na diluição da vinhaça aproveitar a alcalinidade gerada no processo, contribuindo para a diminuição dos riscos de acidificação do sistema e evitando o uso de compostos químicos para o controle do pH do sistema (ARAUJO, 2017; BARROS *et al.*, 2017; BARROS; DUDA; OLIVEIRA, 2016; SANTANA JUNIOR; DUDA; DE OLIVEIRA, 2019).

De acordo com WILKIE; RIEDESEL; OWENS (2000) no processo anaeróbio aproximadamente 50% da demanda química de oxigênio (DQO) da vinhaça é convertida em biogás. A vinhaça biodigerida poderá ser utilizada com muito mais segurança na aplicação no solo, em virtude da redução da matéria orgânica e da baixa redução de nutrientes (PARSAEE; KIANI DEH KIANI; KARIMI, 2019; SILVA *et al.*, 2021).

No entanto, GUERREIRO *et al.*, (2016) demonstram que apesar da redução da DQO, o efluente da digestão anaeróbia ainda possui alguns compostos recalcitrantes à biodegradação e que são inibitórios para as atividades biológicas. Esta preocupação existe, em virtude da realização da recirculação de parte vinhaça biodigerida nos reatores anaeróbios, para o aproveitamento da alcalinidade, e economia de produtos químicos utilizados a correção do pH da vinhaça afluente aos reatores (RODRIGUES *et al.*, 2017), o que poderá acumular compostos de difícil degradação nos reatores anaeróbios, diminuindo a eficiência do sistema ou até mesmo inibindo a microbiota.

Nesse contexto, uma alternativa é oxidar parcialmente os compostos recalcitrantes presentes na vinhaça biodigerida por meio de um processo eficiente capaz de melhorar a biodegradabilidade e gerar efluente menos agressivo ao meio ambiente (RODRIGUES *et al.*, 2017). Uma opção seria a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), como o processo Fenton.

A reação de Fenton baseia-se na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido e na presença do catalisador ferro (II), formando-se radicais HO· e íons OH⁻, capazes de oxidar a matéria orgânica (GUERREIRO *et al.*, 2016). Estudos realizados em bancada indicam que o processo Fenton é promissor para a melhoria da biodegradabilidade e diminuição da toxicidade de efluentes de reatores anaeróbios tratando vinhaça (GUERREIRO *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2017). Todavia, ainda existem necessidades de pesquisas para a otimização do

processo Fenton quando combinado com reatores biológicos anaeróbios, com o intuito da diminuição dos custos e aumento da produção de metano.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de quatro reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) (R1, R2, R3 e R4), em série, tratando vinhaça, quanto à produção de metano e estabilidade do processo, utilizando a recirculação do efluente com e sem a aplicação do processo oxidativo avançado Fenton.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho dos RAHLF com a aplicação de cargas orgânicas volumétricas (COV) médias no R1, de 14 a 20 g DQO_{total} (L d)⁻¹, quanto à produção de metano, estabilidade do processo e qualidade do efluente.
- Avaliar o efeito da recirculação do efluente do R4, com e sem a aplicação do processo oxidativo avançado Fenton, no desempenho dos RAHLF;
- Avaliar a recirculação do efluente do R4, com e sem a retirada do lodo químico gerado na reação Fenton, no desempenho dos RAHLF, quanto à produção de metano, estabilidade do processo e qualidade do efluente.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça é gerada a partir da cadeia produtiva do etanol (Figura 1). De acordo com Lopes; Konishi; Pescumo, (2019), o processo de produção de etanol se inicia com a colheita e transporte da cana até a usina, onde passará pela extração, resultando no caldo e bagaço. O caldo extraído passa por um tratamento, sendo gerado a torta de filtro como subproduto. O caldo clarificado destinado para a produção de açúcar é concentrado em duas etapas: evaporação e cozimento e em seguida, centrifugado, gerando assim o açúcar e o melaço como subproduto, que contém quantidade elevada de glicose, que também pode ser utilizada como matéria-prima na produção de etanol.

O caldo extraído, clarificado ou o melaço podem ser submetidos ao preparo do mosto, acertando-se o BRIX para 14 e em seguida é realizada a correção do pH para 4,5. Posteriormente, adiciona-se leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*), que transformam o mosto (mistura de água, melaço e caldo com concentração de açúcar adaptado para a fermentação) em vinho após o processo fermentativo. O vinho contém entre 8 a 12% de teor alcoólico, que é levado para a destilação e retificação, gerando, como produto final, o etanol hidratado, ou após a desidratação o etanol anidro (RAMOS, 2019).

No processo de produção do bioetanol são gerados, na etapa de destilação, de 10 a 14 litros de vinhaça para cada litro de bioetanol (ORTEGÓN *et al.*, 2016). No processo industrial, a vinhaça de cana-de-açúcar pode ter três origens diferentes com base na fonte dos açúcares fermentáveis (caldo, melaço ou caldo misto) utilizados na produção de etanol. Este fato pode refletir na quantidade de vinhaça que é produzida e na variação da matéria orgânica presente na vinhaça (FERRAZ JUNIOR *et al.*, 2022).

Os principais componentes da vinhaça são a água, material orgânico e os nutrientes. A composição da vinhaça pode variar dependendo do material empregado no preparo do mosto utilizada e de vários aspectos operacionais do processo de produção do etanol, tais como o sistema usado no preparo do mosto; sistema de condução da fermentação alcoólica e espécie da levedura utilizada; aparelho utilizado na destilação e modo de destilação adotado (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

A composição da vinhaça também pode variar ao longo da safra, principalmente em virtude à matéria-prima, como a moagem de variedades diferentes de cana-de-açúcar, com diferentes índices de maturação e cultivo em solos com diferentes níveis de fertilidade (ARIMI *et al.*, 2014). Assim, a vinhaça é considerada efluente complexo dentro do mesmo processo de produção, variando ao longo do tempo de operação (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

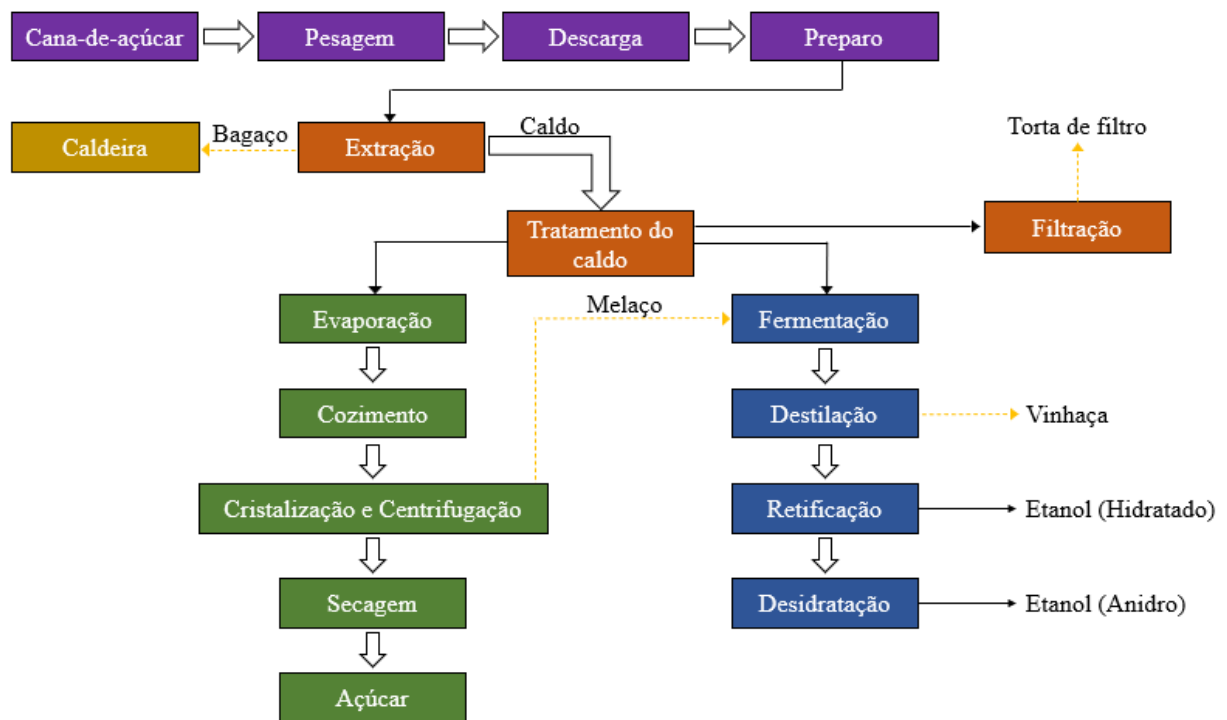


FIGURA 1. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol na indústria sucroenergética. Adaptado de Seabra (2008);CHRISTOFOLETTI *et al.*, (2013).

No Brasil, a principal utilização da vinhaça é para fertirrigação da cana-de-açúcar, principalmente pela presença de água, potássio, nitrogênio e fósforo. A utilização da vinhaça na fertirrigação é alternativa relativamente simples, uma vez que a aplicação é feita pelo nível de potássio no solo. Porém, como a vinhaça é gerada em grandes volumes, a disposição nos canaviais envolve altos custos de transporte e a aplicação inadequada, poderá causar danos ao solo e às águas subterrâneas, em virtude do alto teor de componentes orgânicos, baixo pH e elevada demanda química de oxigênio (DQO) (CORTES-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018; SILVA; BONO; PEREIRA, 2014).

Neste caso, para assegurar a disposição final segura foi homologada a Norma Técnica P4.231 da CETESB, em janeiro de 2005 (CETESB, 2015), intitulada “Vinhaça:

critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola de vinhaça de cana-de-açúcar, no Estado de São Paulo”. Essa norma orienta o uso com cautela da vinhaça, pois o excesso pode causar prejuízos ao meio ambiente.

Assim, observa-se a preocupação no reaproveitamento desse resíduo, impulsionando estudos sobre tecnologias para o tratamento da vinhaça. Entre as possibilidades tecnológicas para o melhor aproveitamento da vinhaça, está a digestão anaeróbia. O tratamento biológico pode ser utilizado com intuito de promover a estabilização das altas concentrações de matéria orgânica e a digestão anaeróbia tem sido considerada um método atrativo, pois além de melhorar a qualidade da vinhaça para a fertirrigação, resulta na produção de metano que pode ser utilizado como fonte de energia (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; VIANA, 2006). Outro ponto importante do tratamento biológico da vinhaça, é que o processo de digestão anaeróbia não remove o potássio, viabilizando o uso da vinhaça biodigerida na fertirrigação da cana-de-açúcar.

3.2 Bioquímica da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) é processo complexo em que diferentes tipos de microrganismos atuam na degradação da matéria orgânica, transformando em energia, sendo influenciado por muitos fatores (ALVES, 2021; RABII *et al.*, 2019). O processo de conversão anaeróbia dos resíduos orgânicos depende da interação de pelo menos três grupos de micro-organismos: bactérias fermentativas (ou acidogênicas); bactérias sintróficas (ou acetogênicas) e arqueias metanogênicas (CHERNICHARO, 2015).

A digestão anaeróbia possui basicamente quatro etapas: hidrólise, acidogenese, acetogenese e metanogenese (RABII *et al.*, 2019) e descritas na Figura 2. Na primeira etapa, substâncias orgânicas complexas que não podem ser diretamente utilizadas pelas bactérias são decompostas em monômeros solúveis com o auxílio de enzimas hidrolíticas extracelulares de bactérias hidrolíticas. Na acidogenese, também chamada de fermentação ocorre o metabolismo intermediário do substrato como um aceptor de elétrons. Neste processo, as bactérias fermentativas acidogênicas convertem monômeros solúveis em produtos terminais, como os ácidos graxos voláteis, acompanhado pela produção de biomassa.

Na terceira etapa, os microrganismos acetogênicos produtores de hidrogênio

metabolizam os subprodutos hidrolizados em ácido acético com o rendimento de hidrogênio e carboidrato.

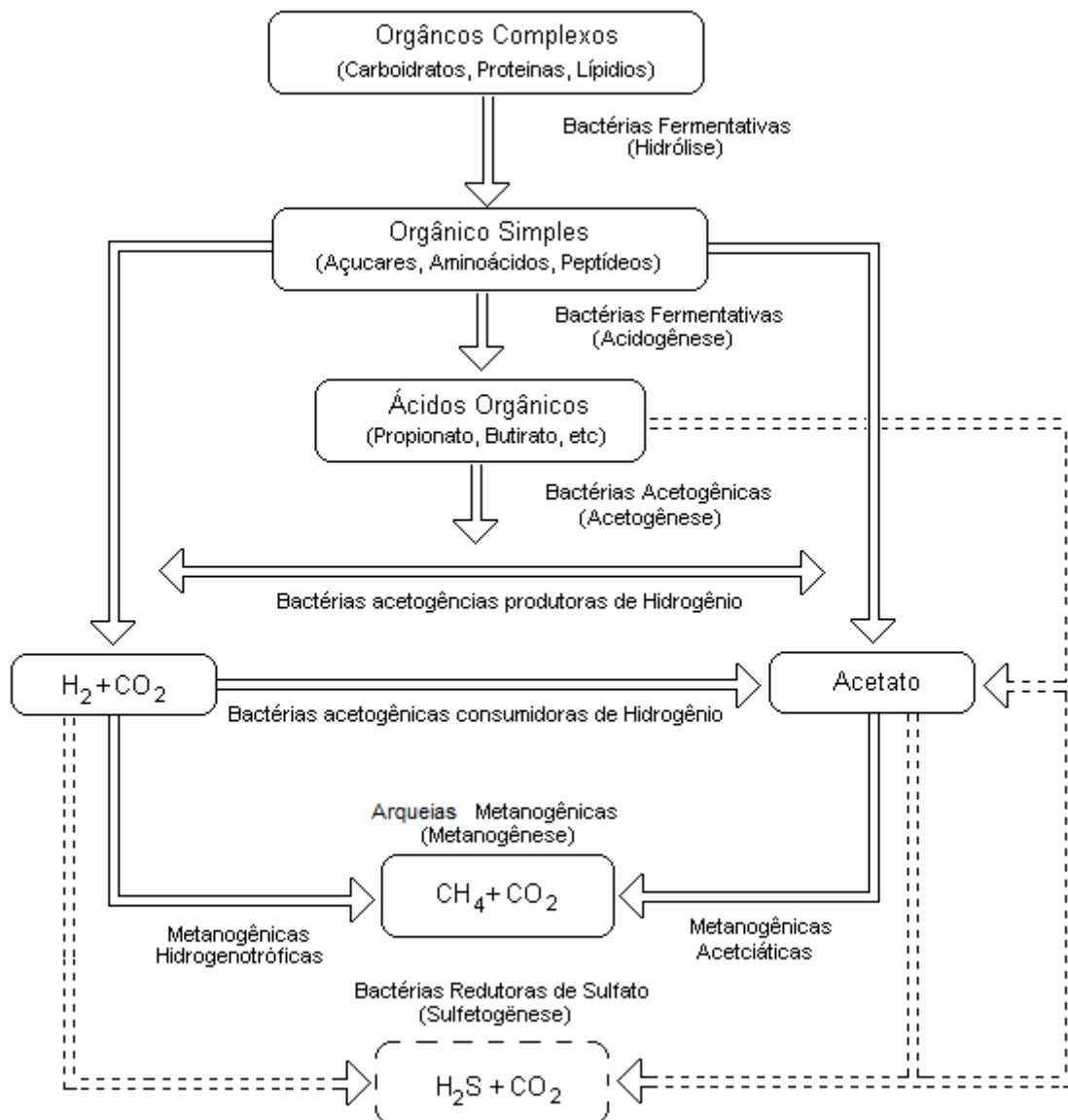


FIGURA 2. Rotas metabólicas da digestão anaeróbia com sulfetogênese. Adaptado de CHERNICHARO, (2015).

Um pequeno número de bactérias homo-acetogênicas utiliza gás carbônico e hidrogênio como substratos para formar ácido acético. Finalmente, os produtos da acidificação (como ácido acético, ácido fórmico, gás carbônico e hidrogênio, etc.) são transformados em metano por microrganismos metanogênicos estritamente anaeróbios. A metanogênese é um fenômeno complexo realizado pela ação sinérgica de várias espécies bacterianas mesofílicas (LI; CHEN; WU, 2019).

Em alguns casos, em que existe a presença de enxofre, pode ocorrer uma via

alternativa denominada sulfetogênese. A presença do sulfato provoca a redução do mesmo em sulfeto, pelas bactérias sulforredutoras em processo denominado redução de sulfato (SPEECE, 2008). Apesar dos desvios nas rotas metabólicas, o enxofre é necessário para a síntese de proteínas e a presença do sulfato pode afetar a fase metanogênica, porque as arqueias metanogênicas competem com as bactérias sulforredutoras por substrato. Contudo, as arqueias metanogênicas dependem da produção do sulfeto para se desenvolver (CHERNICHARO, 2015)..

A aplicação bem-sucedida dos processos anaeróbios está sujeita ao cumprimento de uma série de requisitos ambientais, tais como a temperatura, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, nutrientes (CHERNICHARO, 2015). Os principais microorganismos para a produção de metano são as arqueias metanogênicas, e portanto a manutenção da atividade é um pré-requisito para o aprimoramento do processo de tratamento e da produção de metano. As metanogênicas devem ser mantidas em uma condição estável em virtude da baixa adaptação à variação do pH, conforme descrito por Chernicharo (2015), onde a maioria dos micro-organismos metanogênicos se multiplicam e produzem metano em condições neutras de pH ou ligeiramente alcalinas com um intervalo ótimo de 7,0 a 8,0.

Nas condições operacionais adequadas, os ácidos voláteis totais são mantidos em baixas concentrações no interior dos reatores anaeróbios e com alcalinidade suficientes para o tamponamento, o que proporciona ao sistema anaeróbio capacidade de produzir o biogás com aproximadamente 60 a 70% de metano (CH_4), além de dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2) (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Uma alternativa para manter a alcalinidade suficiente nos reatores é a utilização de alcalinizantes químicos e/ou técnicas de recirculação do efluente para o aumento do pH e da capacidade de tamponamento do processo (BARROS; DUDA; OLIVEIRA, 2016; JANKE *et al.*, 2016; VAN HAANDEL *et al.*, 2014).

3.3 Digestão anaeróbia da vinhaça

Durante o processamento da cana-de-açúcar gera-se de 10 a 14 L de vinhaça, para cada litro de etanol produzido (ORTEGÓN *et al.*, 2016). Portanto, a busca por tecnologias adequadas para promover a gestão, tratamento e recuperação desse resíduo é fator determinante para o desenvolvimento ambientalmente sustentável da indústria sucoenergética (PAZUCH *et al.*, 2017).

Entre as alternativas para a utilização da vinhaça, o processo de digestão anaeróbia tem como vantagem: a produção de metano, que pode ser usado para produção de energia; baixo consumo de energia elétrica; baixa produção de lodo biológico a ser descartado; diminuição do potencial poluidor, principalmente em virtude da redução da carga orgânica da vinhaça; e efluente com mais qualidade para ser utilizado no processo de fertirrigação. Além disso, o gás metano produzido no processo pode ser convertido em energia, o que pode contribuir para melhorar o equilíbrio energético na cadeia de produção do etanol e açúcar (FUESS; GARCIA, 2014).

O tratamento anaeróbio requer baixas concentrações de nutrientes, o que leva, dessa forma, a conservar os macro (N, P e K) e micro-nutrientes (Fe, Zn, Mn, Cu e Mg), presentes na vinhaça, gerando efluentes ainda ricos desses constituintes. Isto é vantagem, considerando a possibilidade de usar o efluente na fertirrigação no próprio canal, como normalmente se aplica a vinhaça bruta na maioria das destilarias (SANTANA JUNIOR, 2018). Além das vantagens para o meio ambiente, o uso de biogás para geração de energia elétrica também auxilia no gerenciamento de resíduos (PAZUCH *et al.*, 2017). No geral, a aplicação da biodigestão no tratamento da vinhaça proporciona importantes ganhos ambientais e energéticos (FUESS; GARCIA; ZAIAT, 2018).

Em virtude dos baixos custos de investimento e gerenciamento, a digestão anaeróbia é a melhor opção para geração de energia, porém essa tecnologia ainda não é muito difundida no Brasil para o tratamento da vinhaça. No entanto, ainda existe complexidade dos fatores que interferem no tratamento anaeróbio da vinhaça, portanto, são necessários estudos na área de digestão anaeróbia de vinhaça, buscando alternativas tecnológicas com custos mais baixos e elevado desempenho para aumentar a aplicabilidade da tecnologia (BARROS, 2017). A vinhaça é sempre ácida por ser um produto do processo de fermentação e pode ter efeitos prejudiciais na digestão anaeróbia se seu pH não for ajustado (FERRAZ JÚNIOR *et al.*, 2016).

3.3.1 Reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) foi desenvolvido em 1994 por Zaiat, que avaliou o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) e o desempenho no tratamento do efluente de indústria de papel reciclado e substrato

sintético à base de glicose. As características hidrodinâmicas desta nova geração de reator indicaram que este poderia ser projetado e operado com a finalidade de se prevenir a inibição de atividade de micro-organismos pelo substrato e produtos intermediários (GALAVOTI, 2003).

A utilização de biomassa imobilizada permite muitas vantagens em relação à aplicação de células livres ou em suspensão como a obtenção de concentrações celulares mais altas, além dos altos tempos de retenção celular, muito superiores ao que se pode obter em sistemas com células não aderidas, tornando o sistema mais estável e controlável (ZAIAT, 2003). Uma vez aderida ao meio suporte, a biomassa favorece o crescimento do biofilme. Outro ponto a se considerar, conforme descrito por Zaiat (2003) é que a partida dos reatores RAHLF são muito mais simples e mais rápida do que nos outros reatores anaeróbios.

Entretanto, a escolha do suporte adequado e do método de imobilização é de fundamental importância. Os suportes devem ser resistentes a degradação biológica e as forças mecânicas, e os métodos de imobilização devem ser simples, para viabilizar operação em escala industrial, também o custo do material deve ser levado em consideração (GALAVOTI, 2003).

Barbosa Amorim; Zaiat; Foresti, (2005) avaliaram o desempenho de reator anaeróbio de leito fixo (RAHLF) tratando esgoto sintético, submetido ao aumento da COV e aplicações de sobrecargas orgânicas, usando como meio suporte espuma de poliuretano. O reator foi operado a temperatura de 30 °C com TDH de 7 h. Foram aplicadas COV e sobrecargas máximas baseada no volume total do reator de 6,8 e 18,8 g DQO_{total} (L d)⁻¹, respectivamente. Os autores observaram que ocorreu aumento na DQO e AVT no efluente e diminuição da porcentagem de metano no biogás devido as aplicações de sobrecargas, no entanto o reator recuperou desempenho operacional depois de aproximadamente 17 h, para todas as condições testadas.

DUDA *et al.*, (2015) avaliaram um sistema de tratamento composto por quatro reatores anaeróbios horizontais de alta taxa em série tratando água residuária da suinocultura para produção de metano e a microbiota do lodo. O sistema de tratamento foi composto por um reator anaeróbio horizontal com manta de lodo (RAHML) e três reatores anaeróbios horizontais com leito fixo (RAHLF) com TDHs de 12,0 h no R1, 6,72 h no R2, 3,60 h no R3 e 1,68 h no R4 e utilizando como meio suporte eletroduto corrugado (conduíte), em temperatura mesofílica. Os resultados

obtidos de produção volumétrica de metano foram de $1,03 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ com remoções de matéria orgânica médias de 68%.

Mazareli *et al.*, (2016) avaliaram três reatores RAHLF em série fazendo a co-digestão de resíduos vegetais e águas residuárias da suinocultura para produção de metano e remoção de matéria aplicando COV de até $11,0 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ com TDH de 2,0 d no R1, 4,5 d no R2 e 6,5 d no R3 e utilizando como meio suporte anéis de bambu, em temperatura mesofílica. Os resultados obtidos de produção volumétrica de metano foram de $1,08 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ com de remoção de matéria orgânica de até 98%.

Santana junior, (2018) avaliou um sistema de tratamento composto por quatro reatores anaeróbios horizontais de leito fixo de alta taxa (RAHLF) em série tratando vinhaça de cana-de-açúcar para produção de metano e a remoção de matéria orgânica. Foram aplicadas COV de até $40 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ com TDH de 30 h no R1 e R2, 19 h no R3 e 9 h no R4. Foram utilizados como meio suporte o eletroduto corrugado (conduíte), e os reatores foram operados em temperatura mesofílica. Os resultados obtidos de produção volumétrica de metano foram de $1,06 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ com remoção de matéria orgânica superiores a 60%.

Wathier *et al.*, (2019) avaliaram dois reatores RAHLF em série tratando efluente do processamento de mandioca para produção de metano e remoção de matéria orgânica aplicando COV de $15 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, com variação no TDH aplicado ao R1 de 4 a 0,8 dias e utilizando como meio suporte anéis de bambu no R1 e conduíte no R2. Os resultados obtidos de produção volumétrica de metano foram de $1,4 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ no R1 e de $1,0 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ no R2 com remoção de matéria orgânica superior a 90%.

Mesmo com a utilização dos RAHLF, conforme apresentado anteriormente, ainda há poucas informações disponíveis na literatura utilizando reatores RAHLF no tratamento de vinhaça e a recirculação do efluente.

3.3.2 Reatores anaeróbios em série para tratamento de vinhaça

A utilização de reatores anaeróbios em dois estágios ou em série no tratamento de águas residuárias pode levar ao aumento da eficiência da remoção da matéria orgânica (BARROS, 2017). Segundo Fuess *et al.*, (2017), a digestão anaeróbia em sistema ligados em série é mais eficiente do que a digestão anaeróbia em sistema único especialmente no tratamento de efluentes com altas COV e baixo

pH, como a vinhaça. As flutuações na taxa de carregamento orgânico, heterogeneidade de resíduos ou a presença de excesso de os inibidores podem levar à instabilidade do processo, e os sistemas de múltiplos estágios têm se mostrado mais estáveis quando comparados aos de estágio único (RABII *et al.*, 2019).

Os reatores anaeróbios em série foram propostos para fornecer capacidade de tamponamento suficiente e ambiente diverso para diferentes populações microbianas, de modo que as reações de DA pudessem ser operadas de forma estável (DUDA *et al.*, 2015). Estas configurações permitem a seleção e o enriquecimento de grupos microbianos específicos em reatores separados; acomodação das variações das cargas orgânicas do afluente no primeiro reator, permitindo a aplicação de cargas constantes no segundo reator; previne as sobrecargas orgânicas e ácidas, atenuando o efeito inibitório dos compostos tóxicos; favorece a estabilidade e o controle do processo; e permite maior quantidade de produção de energia (BARROS, 2017; CAMARILLO; RINCÓN, 2012; DEMIREL; SCHERER, 2011; HAN *et al.*, 2016; MENG *et al.*, 2017)

Vários estudos têm sido realizados para aumentar a viabilidade para a aplicação do tratamento anaeróbio da vinhaça, buscando aumentar a capacidade de conversão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar e o aumento da produção de metano utilizando reatores em dois estágios.

A conversão anaeróbica de vinhaça de cana de açúcar em metano com aumento gradual da COV em dois reatores (UASB) com volumes de 40,5 e 21,5 L foram avaliadas por Barros *et al.*, (2016). Os reatores UASB foram operados por 230 dias com um tempo de detecção hidráulica (HDT) de 2,8 d no R1 e de 2,8 e 1,8 d no R2. Foram aplicados COV nos reatores de 0,2 a 7,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e 0,2 a 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ em R2. A eficiência de remoção de DQO_{total} variou de 49% a 82%, alcançando valores de produção volumétrica de metano de 0,8 L CH₄ (L d)⁻¹ no R1 e 1,3 L CH₄ (L d)⁻¹ no R2.

O tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar por meio da digestão anaeróbia em um sistema de dois reatores (UASB 4,3 L e APBR 3,5 L) ligados em série, com temperatura controlada em 35 °C, foram avaliados por Cabrera-Díaz *et al.*, (2017). Foram aplicadas COV de até 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹. Os resultados indicam que o sistema ligados em série melhorou o desempenho do processo na melhoria da remoção de DQO_{total} e com maior teor de metano no biogás.

A digestão anaeróbia de vinhaça e melaço de cana-de-açúcar durante a safra e na entre-safra, respectivamente, em uma configuração composta por dois reatores UASB com volumes de 13,7 e 10,6 L, em temperaturas termofílicas, foram avaliadas por Santana Junior et al., (2019). Foram aplicadas COV de até 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹. Os resultados indicam que a utilização do melaço durante a entressafra contém maior recuperação energética do que utilizando na produção de etanol, sendo possível gerar 17% da eletricidade necessária para processar uma tonelada de açúcar.

A digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar em uma configuração composta por três reatores de leito fluidizado, onde o primeiro reator (acidogênico 55 °C) alimentava os outros dois reatores (metanogênicos 30 e 50 °C) em paralelo, compondo dois sistemas, foram avaliados por Ramos et al., (2021). Foram aplicados COV de até 24,7 g DQO_{total} (L d)⁻¹. Os resultados obtidos indicam que a utilização de reatores em série contribui na maior estabilidade na produção de metano em situações de sobrecarga orgânica e acúmulo de componentes tóxicos.

A co-digestão anaeróbia de vinhaça e lodo de esgoto em dois reatores de mistura completa (CSTR) ligados em série com volumes de 1,8 e 2 L, foram testados por Tena; Perez; Solera, (2021) para a produção de hidrogênio e metano. O primeiro reator acidogênico (55 °C) e o segundo reator metanogênico (35 °C). O TDH variou de 20 a 2 dias. Com o TDH de 2 dias, foram aplicadas COV de 10,77 g SV (L d)⁻¹, com produções volumétricas de metano de 1,8 L CH₄ (L d)⁻¹.

3.3.3 Recirculação do efluente no tratamento da vinhaça

A digestão anaeróbia da vinhaça, em virtude da sua complexidade química e pH ácido, pode inibir o processo por meio do acúmulo dos ácidos orgânicos voláteis, causando a acidificação dos reatores (SANTANA JUNIOR, 2018).

A recirculação do efluente biodigerido é muito comum no tratamento anaeróbio da vinhaça, para aproveitar a alcalinidade gerada no processo, o que contribui para a diminuição dos riscos de acidificação do sistema e pode evitar a utilização de compostos químicos para o controle do pH do sistema (ARAUJO, 2017; BARROS et al., 2017; JUNIOR, 2013). Outra vantagem da recirculação é a diluição da vinhaça bruta para a adequação das cargas orgânicas volumétricas, evitando o consumo de água.

Entretanto, utilizar a recirculação por longos períodos pode causar a redução da produção de metano, em virtude do acúmulo de material recalcitrante no sistema (GUERREIRO *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2017; SANTANA JUNIOR, 2018).

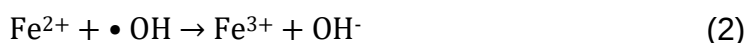
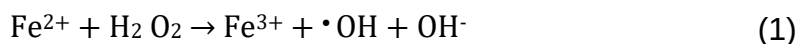
Diante do exposto, é necessário estudos de métodos para oxidar compostos recalcitrantes e aumentar a biodegradabilidade do efluente a ser recirculado, com o intuito de melhorar a efetividade do sistema anaeróbio (RODRIGUES *et al.*, 2017).

3.3.4 Processos de oxidação avançada (POA) e processo Fenton

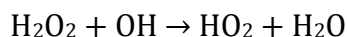
De modo geral, boa parte da matéria orgânica é tratada com processos biológicos, porém esses sistemas são pouco eficientes na remoção dos compostos tóxicos e recalcitrantes, sendo necessário sistemas adicionais, como por exemplo, os processos oxidativos avançados (PAO) para melhorar a biodegradabilidade ou enquadrar o efluente final nos limites de descarte exigidos (BARROS, 2017).

O processo Fenton é considerado o POA mais popular para o tratamento de águas residuárias, e para realizá-lo utiliza-se o peróxido de hidrogênio e o Fe^{2+} (LIN *et al.*, 2022). Como os poluentes orgânicos permanecem após o tratamento biológico, os POAs são a melhor maneira de reduzir esses contaminantes das águas residuais (ALCALÁ-DELGADO *et al.*, 2018). Os POAs são conhecidos por serem capazes de oxidar substratos orgânicos de alta complexidade e compostos inorgânicos ou substratos (PILLI *et al.*, 2015; ROMERO *et al.*, 2016).

Conforme Bautitz; Nogueira, (2007), o radical hidroxila é a espécie oxidante neste processo, oxidando várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea, que ocorre em ausência de luz (Equação 1). O radical hidroxila formado pode oxidar outro íon $\text{Fe}(\text{II})$ (Equação 2), na ausência de um substrato. Os íons férricos gerados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , porém estes processos são dependentes do pH do meio.



Embora o H_2O_2 seja necessário para produzir íons OH^- , não é recomendado o uso de uma alta concentração de H_2O_2 , pois o H_2O_2 residual transforma-se em sequestrador de OH^- (Equação 3, 4 e 5) (PILLI *et al.*, 2015).



O processo Fenton têm sido utilizado principalmente na inativação de microrganismos, degradar poluentes farmacêuticos, industriais e pesticidas, em virtude à sua facilidade operacional, alta ação desinfetante e potencial aplicação em larga escala (BEHROUZEH; MEHDI; DANESH, 2022; DOMINGUEZ *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2016; MARTÍNEZ-PACHÓN *et al.*, 2021; MIKLOS *et al.*, 2018).

O processo de Fenton possui várias vantagens, pois utiliza reagentes inócuos para o meio ambiente, é altamente eficiente, com baixo custo de capital, aplicação simples, opera à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Os agentes de oxidação possuem características de não seletividade, conforme mencionado anteriormente, ou seja, capacidade de oxidar vários poluentes ao mesmo tempo, a reação inicia-se instantaneamente, reduz a toxicidade e melhora da biodegradabilidade das águas residuais, permitindo a combinação com processos biológicos.

Em contrapartida, neste processo ocorre a geração de lodo químico contendo ferro que requer separação e eliminação e/ou reutilização (BARROS, 2017). De acordo com (Ganiyu; Zhou; Martínez-Huitle, (2018), o lodo químico de ferro precipitado pode ter um impacto negativo na aplicação prática do processo Fenton, como desativação do catalisador de ferro, aumento da quantidade de dosagem e problemas de gerenciamento de lodo.

O processo Fenton exibe simultaneamente os efeitos sinérgicos da oxidação, coagulação e adsorção, que podem fornecer novas ideias para o tratamento de efluentes complexos e tem sido amplamente aplicados para tratar vários tipos de efluentes, incluindo efluentes orgânicos industriais (LIN *et al.*, 2022).

Na última década, o processo Fenton ganhou importância como um método com potencial para tratar resíduos altamente poluidores, como as águas residuárias do processamento do café, o chorume, o lodo de estação de tratamento de esgoto por lodos ativados e a vinhaça, visando a melhoria na produção de metano, aumento da biodegradabilidade e remoção de matéria orgânica (BOTELLO-SUÁREZ, 2018; FEKI *et al.*, 2020; GUERREIRO *et al.*, 2016; SMAOUI *et al.*, 2018).

O integração da digestão anaeróbia com o processo fenton pode viabilizar o

aumento da biodegradabilidade da vinhaça previamente biodigerida, auxiliando desta forma, a degradação dos compostos recalcitrantes, a estabilização da matéria orgânica e consequentemente, maior produção de metano (GUERREIRO *et al.*, 2016).

De acordo com a literatura, mesmo com a ampla utilização do processo Fenton com diversos resíduos, há poucas informações da utilização do processo Fenton aplicado no efluente da vinhaça e sua recirculação nos sistemas anaeróbios.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Câmpus Jaboticabal, Brasil, cujas coordenadas geográficas são: latitude de 21°15'22" S; 48°18'58" W e altitude de 575 metros. O clima da região, de acordo com a classificação de Koppen é CWA (subtropical úmido, seco no inverno e com chuvas no verão), apresentando a temperatura média de 22,2 °C.

4.2 Configuração do sistema experimental composto pelos reatores anaeróbios de leito fixo (RAHLF) em série

O sistema de tratamento consistiu em reservatórios de armazenamento do afluente e efluente, quatro reatores anaeróbios horizontais de leito fixo e alta taxa (RAHLF – R1, R2, R3 e R4) em escala piloto, contruídos em tubos de policloreto de vinila (PVC) (Figura 3) instalados em série.

Os RAHLF possuíam volumes totais de 172, 172, 110 e 52 L e volumes úteis de 149, 149, 96 e 45 L, para o R1, R2, R3 e R4, respectivamente. Os RAHLF foram construídos com tubos de PVC de 6 m com diâmetros internos de 0,191, 0,191, 0,153 e 0,105 m para obter relações $L / D > 25$ e consequentemente reatores tipo plug-flow (SAUER et al., 2015).

Os RAHLF foram preenchidos com anéis de eletroduto corrugado (conduíte) com 87% de porosidade, para a constituição do leito fixo. Os conduítes apresentavam comprimento de 0,043 m, diâmetro externo de 0,020 m; diâmetro interno de 0,019 m e área superficial específica de $135 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$.

A configuração com os RAHLF foi utilizada como estratégia para alcançar a estabilidade da remoção de matéria orgânica no primeiro reator (R1), e posteriormente realizar a degradação da matéria orgânica remanescente nos reatores R2, R3 e R4, com expectativa da aplicação de elevados valores de cargas orgânicas volumétricas (COV) e baixos tempos de detenção hidráulicos (TDH). O R1 foi alimentado com o afluente preparado, e bombeado por meio de uma bomba helicoidal para o R1 e, consequentemente para todo o sistema.

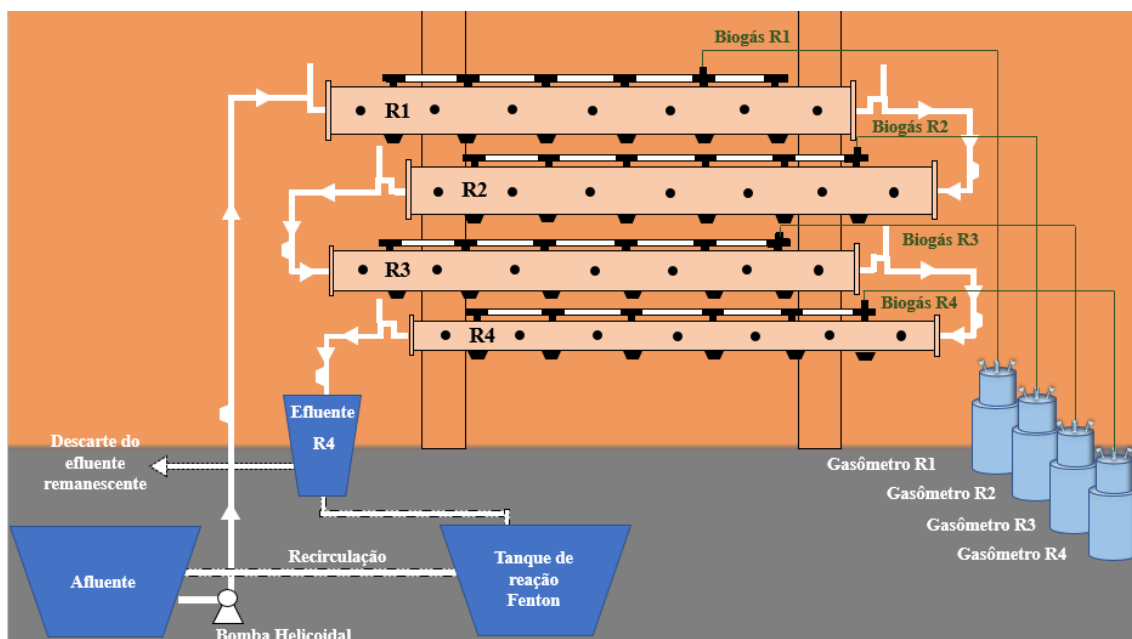


Figura 3 - Representação esquemática do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios horizontais de leito fixo e alta taxa (RAHLF), em série.

Para a coleta de amostras do afluente e dos efluentes, o sistema foi equipado com registros acoplados próximos à saída de cada um dos reatores. Os RAHLF possuíam seis registros na parte inferior dos reatores para a coleta de lodo, localizados a 0,50 (P1); 1,50 (P2); 2,50 (P3); 3,50 (P4); 4,50 (P5) e 5,50 (P6) m, da entrada dos reatores (Figura 3 – pontos de coleta de lodo). Foram projetadas quatro saídas de biogás equidistantes na parte superior dos reatores horizontais, interligadas e acopladas a um gasômetro de fibra de vidro para armazenar o biogás produzido diariamente e para a monitorização da produção dos volumes gerados (Figura 3). Os reatores RAHLF também possuíam sete registros na região frontal para a avaliação do perfil longitudinal, localizados a 0,75 (P1); 1,5 (P2); 2,25 (P3); 3,0 (P4); 3,75 (P5), 4,5 (P6), 5,25 (P7) m, da entrada dos reatores.

4.3 Características do afluente e inóculo

A vinhaça foi coletada a partir da segunda metade da safra 2021/2022, em indústrias sucroenergéticas nas cidades de Pitangueiras-SP e Sertãozinho-SP, Brasil, com as características descritas na Tabela 1. A coleta da vinhaça era realizada após a coluna de destilação do vinho A, quinzenalmente. Não havia a presença da flegmaça, uma vez que é gerada na coluna de destilação B.

Tabela 1. Características médias da vinhaça de cana-de-açúcar utilizada durante o período de operação do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série.

Parâmetros	Média	CV (%)
pH	4,65	3
DQO _{total}	27673	20
DQO _{diss}	22170	21
AVT	5344	9
NTK	1039	32
N-am.	32	62
P-total	25	10
Fe	16	47
K	372	21
Ca	36	8
Cu	0,9	47
Mg	15	9
Mn	3	15
Zn	16	13

Unidades: mg L⁻¹, exceto pH.; CV: coeficiente de variação. DQO_{total}: demanda química de oxigênio total; DQO_{diss}: demanda química de oxigênio dissolvida; SSV: sólidos suspensos voláteis; SST: sólidos suspensos totais; AVT: ácidos voláteis totais; NTK: Nitrogênio total Kjeldahl; N-am.: Nitrogênio amoniacal; P-total: fósforo total

Em virtude do caráter ácido e dos valores da DQO da vinhaça (Tabela 1) foi necessário realizar a recirculação de parte do efluente do R4, para a obtenção das cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas no experimento e aproveitamento da alcalinidade gerada no sistema, para corrigir o pH do afluente para valores próximos a 7,0.

Não foi necessária a inoculação para a partida dos RAHLF, pois este trabalho foi posterior ao realizado por Souza (2022), que também trabalhou com a digestão da vinhaça e a recirculação do efluente após a reação de Fenton, por trinta dias. Portanto, o inóculo já estava adaptado ao resíduo. Os valores de sólidos totais (ST) no lodo do R1 foram de 99,40; 102,39; 99,47; 111,59; 57,94 e 115,46 g L⁻¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente. Os valores de sólidos voláteis (SV) no lodo foram de 63,34; 69,66; 68,43; 71,06; 14,41 e 74,39 g L⁻¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente.

Para o R2, os valores de ST no lodo foram de 84,51; 126,22; 126,63; 126,74; 156,09 e de 135,57 g L⁻¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente. Os valores de SV no lodo do R2 foram de 56,33; 73,23; 83,67; 83,64; 82,77 e 83,81 g L⁻¹.

¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente.

Para o R3, os valores de ST no lodo foram de 85,82; 104,56; 114,84; 151,36; 75,00 e 94,98 g L⁻¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente. Já os valores de SV no lodo do R3 foram de 52,86; 65,92; 74,93; 100,99; 45,81 e 60,47 g L⁻¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente.

Para o R4, os valores de ST no lodo foram de 64,68; 56,66; 67,97; 54,49; 67,93 e 44,30 g L⁻¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente. Os valores de SV no lodo do R4 foram de 37,32; 30,85; 39,06; 31,20; 39,68 e 32,38 g L⁻¹, nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6, respectivamente.

Após a determinação dos valores de ST e SV do lodo nos reatores RAHLF (R1, R2, R3 e R4), estes ficaram sem operação por aproximadamente 17 meses até o início deste trabalho.

4.4 Condições operacionais aplicadas na operação dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF).

A operação do sistema anaeróbio ocorreu de agosto de 2021 até abril de 2022 (228 dias) com três fases de operação (Fases I, II e III) (Tabela 2). O TDH aplicado foram de 30, 30, 19 e 9 horas no R1, R2, R3 e R4, respectivamente, nas fases I, II e III (Tabela 2).

Na fase I, durante os primeiros 14 dias, para a partida dos reatores RAHLF a vinhaça bruta foi diluída em água, na proporção de 50%:50% (%volume) e o pH corrigido com NaOH (6 N) para valores próximos a 7,0. Posteriormente até os 24 dias de operação dos RAHLF, a vinhaça bruta foi diluída com 25% de água e 25% de efluente do R4 (%volume), ou seja, uma taxa de recirculação (RR) de 0,25 e partir dessa etapa não houve adição de produtos químicos para a correção do pH. Após esse período para a diluição da vinhaça bruta e aproveitamento da alcalinidade do sistema, utilizou-se somente da recirculação do efluente do R4, com a taxa de recirculação (RR) de 0,5. A taxa de recirculação (RR) foi calculada como a razão do fluxo de efluente recirculado pelo fluxo de entrada ZUO *et al.*, (2013).

A taxa de carga orgânica (COV) do sistema foi calculada como a razão entre a demanda química de oxigênio (DQO_{total}) do afluente e o tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator (R1, R2, R3 ou R4).

Tabela 2. Condições operacionais aplicadas nos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série, no tratamento anaeróbio da vinhaça: carga orgânica volumétrica (COV), taxa de recirculação do efluente (RR), tempo de detenção hidráulica (TDH) e fonte de alcalinidade, nas fases I, II e III.

Fases												
I				II		III						
COV R1												
10	14	20	25	17	14	14						
Taxa de recirculação do efluente R4 (RR)												
0	0,25	0,4	0,5	0,5	0,5							
TDH R1												
30 horas												
TDH R2												
30 horas												
TDH R3												
19 horas												
TDH R4												
9 horas												
Fonte de alcalinidade (recirculação)												
NaOH 6N	Efluente R4			Efluente R4 + Fenton		Efluente R4 + Fenton sem lodo						
0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
Tempo de operação (dias)												

Na fase II, o efluente do R4 foi submetido a reação Fenton, e todo o conteúdo da reação foi recirculado. Na fase III, o efluente do R4 também foi submetido ao processo Fenton, no entanto o lodo químico resultante da reação Fenton foi decantado, e não foi recirculado nos reatores. Isto ocorreu para evitar entupimentos e desgastes nos equipamentos, observados durante a fase II.

4.5 Processo oxidativo avançado - Fenton

O teste de Fenton realizado na vinhaça biodigerida foi baseado nas condições otimizadas de pH e temperatura encontradas por Guerreiro et al. (2016) e Kondo et al. (2010) e descritos por Souza (2022).

O efeito das proporções das concentrações de Fe ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e H_2O_2 (50% v/v), previamente determinados com as relações $[\text{DQO}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1:5,5$ (m/m) e $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 5:1$, foram analisados para a avaliação das melhores condições para a aplicação no teste definitivo. Souza (2022) avaliou os tempos da reação Fenton de 30, 60 e 120 minutos e pH de 3,0; 4,0 e 5,0 e também 25, 50 e 75% das concentrações estequiométricas de Fe ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e H_2O_2 . Após todos os testes, os autores chegaram à conclusão que a melhor biodegradabilidade (DBO/DQO) da vinhaça biodigerida ocorreu para o pH de 3, tempo de reação de 30 minutos e a concentração

de Fe ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e H_2O_2 (50% v/v), com valores de 25% da estequiométrica. Tais valores foram utilizados neste experimento.

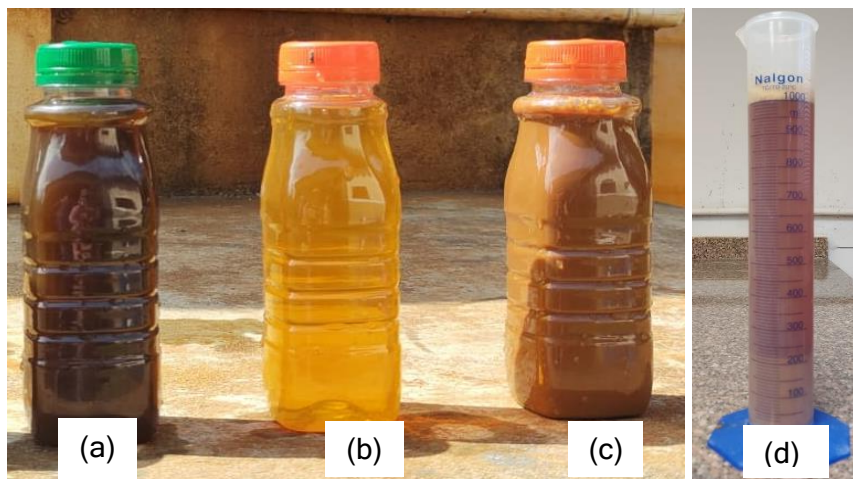


Figura 4 – Aspecto da vinhaça biodigerida após o reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF - R4) (a), sobrenadante e lodo químico sedimentado após a aplicação da reação de Fenton na vinhaça biodigerida no RAHLF – R4 (b) e (c), respectivamente; vinhaça biodigerida no RAHLF – R4 após a aplicação da reação de Fenton (d).

Após o tempo de reação, o pH das amostras foram elevados para valores próximos de 9,0 com adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O meio alcalino é necessário para encerrar o processo de reação Fenton. Posteriormente, o produto da reação de Fenton foi recirculado totalmente com a vinhaça bruta na fase II e com a separação do lodo químico gerado na reação de Fenton na fase III, conforme descrito na (Tabela 2). Na Figura 4, pode-se observar o aspecto do efluente biodigerido, após a reação de fenton e o lodo químico sedimentado.

4.6 Análises físico-químicas do afluente, efluentes, lodo e biogás

O desempenho do sistema foi avaliado por meio de determinações físico-químicas do afluente e efluentes de acordo com a Tabela 3. As amostras do afluente (entrada do R1) e efluentes (saída do R1, R2, R3 e R4) foram compostas, coletando-se 300 mL de amostras únicas, a cada hora, até completar 2 L.

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

A estimativa de produção de energia elétrica foi calculada segundo a equação

6, proposta por Kythreotou; Tassou; Florides (2012).

$$E_{EL}(kWh) = (BG (m^3) \times CH_4(\%) \times EF_{GER}(\%) \times \rho_{CH_4}(Kg/m^3) \times \rho_{EN_{CH_4}}(MJ/Kg)) / 3,6 (MJ/kWh) \quad (6)$$

Onde:

E_{EL} = Estimativa de energia elétrica

BG = Biogás total produzido

CH_4 = Porcentagem de metano no biogás

EF_{GER} = Eficiência do gerador

ρ_{CH_4} = Densidade do metano

$\rho_{EN_{CH_4}}$ = Densidade energética do metano

Os elementos meteorológicos utilizados neste trabalho, foram extraídos de um conjunto de dados pertencentes ao acervo da área de Agrometeorologia do Departamento de Engenharia e Ciências Exatas. As observações feitas na Estação Agroclimatológica do Campus de Jaboticabal são cotadas, digitalizadas em formato padronizado, realizada a consistência e controle de qualidade.

No final do experimento (Fase III), foi realizado o perfil longitudinal em cada RAHLF (R1, R2, R3 e R4), o que possibilitou avaliação mais detalhada sobre o comportamento do processo de digestão anaeróbia ao longo de todo o sistema. Desta forma, foram realizadas amostragens compostas de cada um dos sete registros contidos na região central de cada reator (Figura 3) (Pontos de coleta - P1 a P24).

Para avaliação do perfil, foram determinadas as análises de: nitrogênio amoniacal (N-am); demanda química de oxigênio dissolvida; alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI), ácidos voláteis totais e ortofosfato, cujas referências estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Exames físicos e determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos realizados no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série.

EXAMES E DETERMINAÇÕES	FREQUÊNCIA	REFERÊNCIAS
Afluente e efluentes		
pH	Duas vezes/semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500 H*B)
Demanda química de oxigênio total (DQO _{total})	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Método: 5220 – B); (16).
Demanda química de oxigênio dissolvida (DQO _{diss})	Semanalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Método: 5220 – B); (16).
Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI)	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), JENKINS et al. (1983), (L. E. RIPLEY, W. C. BOYLE, 1986)
Sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF)	Semanalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Métodos: 2540 - C e 2540 – E)
Ácidos voláteis totais (AVT)	Duas vezes \ semana	DILALLO e ALBERTSON (1961)
Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)	Semanalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método:4500-N-C)
Nitrogênio amoniacal	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método Semi-Micro Kjeldahl)
Fósforo total	Semanalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500-P-C)
K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn	Semanalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005)
Sulfeto e Sulfato	Quinzenalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005)
Lodo		
Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)	Uma vez por fase	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método 2540 – B e 2540 – E)
Biogás		
Produção	Diariamente	SANTANA & OLIVEIRA (2005) (Método: Gasômetros)
Composição	Quinzenalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: cromatografia gasosa)

4.7 Análise estatística

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada por meio do software STATISTICA versão 7. A ACP foi utilizada para estabelecer a relação entre as diferentes condições experimentais, para identificar as variáveis que representam a maior variância no conjunto de dados sob as diferentes condições de operação. A adequação desta análise é verificada pela quantidade de informação total das

variáveis originais retida pelos componentes principais (CP1 e CP2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Temperatura durante a operação do sistema

Os valores médios mensais da temperatura observados durante a operação do sistema RAHLF, variaram de 23,1 a 26,3 °C, nos meses de abril e setembro, respectivamente (Tabela 4), indicando que o sistema foi operado na faixa mesofílica. As variações das temperaturas máxima, mínima e média estão apresentadas na Figura 5. A temperatura operacional é um fator importante na determinação do processo de degradação anaeróbia (PAP *et al.*, 2015). Embora seja possível o tratamento anaeróbio nas três faixas de temperatura: psicofílica (4 a 15 °C), mesofílica (20 a 40°C) e termofílica (45 a 50°C), a temperatura pode promover o aumento ou declínio da atividade e taxas de crescimento dos microrganismos metanogênicos (RIZVI *et al.*, 2015).

TABELA 4. Valores médios e coeficientes de variação da temperatura (°C) do ar, máxima, mínima e média durante a operação do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF).

Mês	Temperatura do ar (°C)					
	Máxima	CV (%)	Mínima	CV (%)	Média	CV (%)
Agosto	30,8	14	16,9	8	23,2	14
Setembro	34,8	8	18,7	13	26,3	10
Outubro	30,4	12	18,1	10	23,3	8
Novembro	31,3	9	18,8	10	24,7	9
Dezembro	30,2	8	19,0	12	24,0	6
Janeiro	30,5	10	20,0	5	24,3	8
Fevereiro	30,8	9	19,6	6	24,3	6
Março	31,9	5	20,0	5	25,1	5
Abril	30,2	7	17,6	14	23,1	8

CV: Coeficiente de variação.

Embora na saída das colunas de destilação a vinhaça possua temperaturas próximas a 100 °C, ela perde temperatura rapidamente, e a utilização da faixa de temperatura mesofílica para o tratamento anaeróbio pode ser mais vantajoso, pois a atividade metanogênica específica tende a ser maior no lodo mesofílico do que no termofílico e além disso algumas indústrias sucroenergéticas aproveitam a energia térmica da vinhaça (BARROS, 2017; VACCARI *et al.*, 2005; VAN HAANDEL *et al.*,

2014).

As mudanças ambientais repentinas, como aumentos ou quedas drásticas na temperatura, acarretam distúrbios em todos os parâmetros do processo, requerendo um longo período de adaptação para um estado estável da digestão anaeróbia WANG *et al.*, (2019). No entanto, durante a operação dos RAHLF, não foram observadas mudanças abruptas de temperatura. Os maiores valores de temperaturas máxima foram observados no mês de setembro (Figura 5), alcançando valores diários de até 40,2 °C. Os menores valores de temperaturas mínima foram observados no mês de abril, estação de outono, onde a temperatura começa a diminuir gradativamente, onde foram observados valores mínimos de até 11,0 °C (Figura 9).

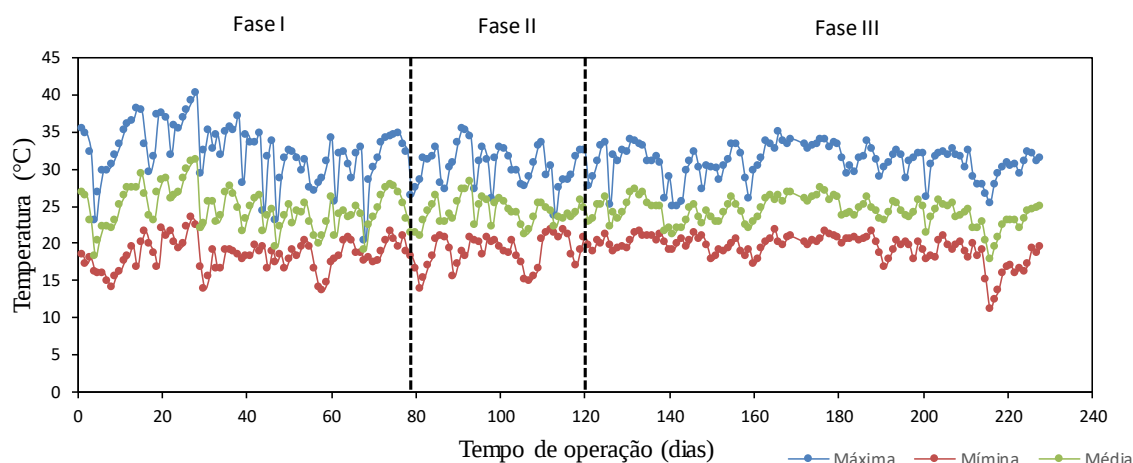


Figura 5. Valores de variação de temperatura (°C) máxima, mínima e média do ar, durante a operação do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais com leito fixo (RAHLF), em série.

5.2 pH, alcalinidade, ácidos voláteis totais e nitrogênio amoniacal

Os valores médios do pH no afluente variaram de 5,5 a valores próximos a 9,0, mas os valores estiveram predominantemente dentro da faixa considerada ótima, entre 6,0 e 8,0 (Figura 6A). Nos efluentes observou-se um aumento do pH do R1 para o R4, praticamente em todo o período do experimento. Entretanto, a diluição da vinhaça bruta com o efluente R4 elevou os valores de pH, atingindo valores acima de 9,0, sem afetar a efetividade do sistema.

A alcalinidade parcial e total aumentaram do afluente para os efluentes do R1, R2, R3 e R4, durante todo o experimento (Figura 6B e D), indicando a importância dos reatores anaeróbios em série na manutenção do sistema.

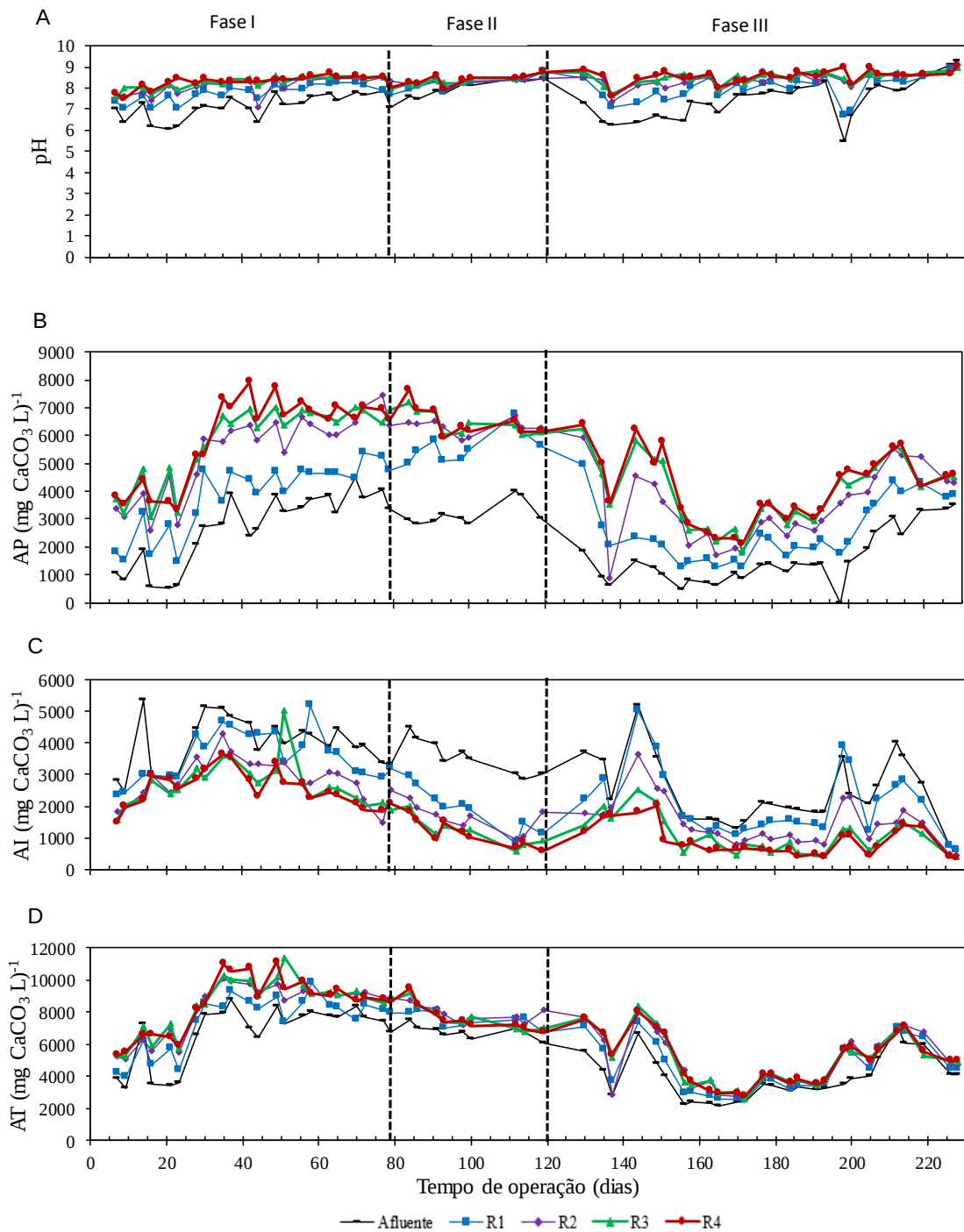


FIGURA 6. Valores de pH (A), alcalinidade parcial (AP) (B), intermediária (AI) (C) e total (AT) (D) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série.

Os AVT no afluente aumentaram (Figura 7B) no início do experimento em virtude do aumento da COV, porém com o início da utilização do processo Fenton, os AVT diminuíram, contribuindo para a melhoria da estabilidade do sistema.

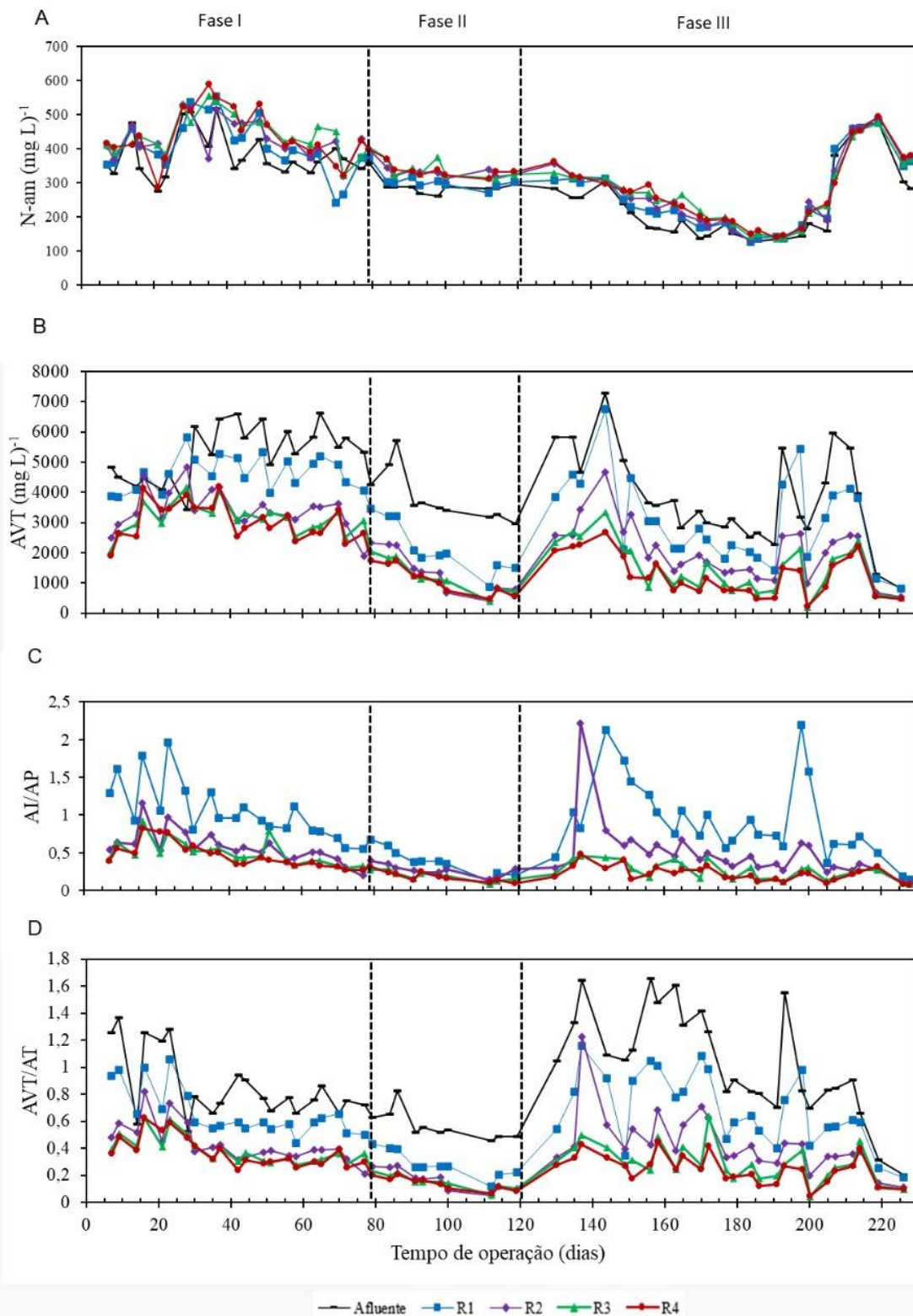


FIGURA 7. Valores de nitrogênio amoniacal (N-am.) (A), ácidos voláteis totais (AVT – mg CH₃COOH) (B), relação da alcalinidade intermediária pela parcaill (AI/AP) e relação dos ácidos voláteis totais pela alcalinidade total (AVT/AT) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série.

No início da fase III, houve acréscimo nos AVT (Figura 7B), mediante o decréscimo dos valores de alcalinidade parcial no afluente, porém o sistema se manteve em equilíbrio e rapidamente voltou a consumir os ácidos voláteis totais. A recirculação foi fundamental para manter em equilíbrio o sistema anaeróbio. BARROS *et al.*, (2017) também mencionam o efeito positivo da recirculação de efluentes, uma vez que a alcalinidade produzida a partir do metabolismo metanogênico, permite equilíbrio adequado entre pH, alcalinidade e AVT.

Os RAHLF apresentaram estabilidade operacional e capacidade de tamponamento, conforme demonstrado pelo aumento da alcalinidade parcial (AP) e a diminuição ácidos orgânicos voláteis (AVT) no efluente R4, durante todo o experimento. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que o processo Fenton contribui positivamente para a diminuição dos ácidos voláteis totais e estabilidade do sistema.

A valores médios da relação AVT/AT durante a fase I esteve acima de 0,6 (Tabela 5), em virtude das elevadas concentrações de AVT no afluente. De acordo com ZHAO; VIRARAGHAVAN, (2004) valores acima de 0,6 podem indicar perturbações na comunidade microbiana, pois os valores ideais para manter o equilíbrio entre a comunidade microbiana devem estar entre 0,1 e 0,2. Para as fases II e III, os valores foram inferiores, indicando que o processo Fenton contribuiu para a melhora da relação AVT/AT.

Para a relação AI/AP, foram obtidos valores médios superiores na fase I, comparados com a fase II e II (Tabela 5 e Figura 7C). Mesmo com valores elevados durante a fase I, os RAHLF não apresentaram distúrbios. O mesmo foi reportado por BARROS *et al.*, (2017), tratando vinhaça em reatores UASB, que concluiu que mesmo com relações AI/AP superiores a 0,6 é possível obter estabilidade no processo anaeróbio, com produção de biogás. O processo Fenton aplicado durante as fases II e III, impactou positivamente nessa relação, pois os resultados obtidos corroboram com a melhoria da estabilidade do sistema.

O N-am é outro parâmetro importante durante a operação de reatores anaeróbios, quando se aplica elevadas COV, pois o N-am é nutriente essencial para a digestão microbiana e, adicionalmente, é um fator importante para melhorar a alcalinidade e manter a estabilidade do sistema (ARIUNBAATAR *et al.*, 2015). Observou-se um aumento no final da Fase III, isso foi pode ter ocorrido em virtude da

mudança da vinhaça utilizada nesse período.

TABELA 5. Valores médios e coeficientes de variação (CV) da alcalinidade total (AT) e parcial (AP), ácidos voláteis (AVT), nitrogênio amoniacal (N-am.) e relações AI/AP e AVT/AT no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF).

Parâmetro			Amostra				
			Afluente	Efluente R1	Efluente R2	Efluente R3	Efluente R4
AP	Fase I	Média	2683	3821	5406	5787	5954
		CV (%)	47	33	27	24	26
	Fase II	Média	3182	5597	6291	6440	6514
		CV (%)	18	10	4	7	8
	Fase III	Média	1590	2520	3473	3970	4095
		CV (%)	57	43	38	30	30
AT	Fase I	Média	6649	7395	8247	8467	8493
		CV (%)	68	24	20	20	21
	Fase II	Média	6742	7499	7872	7629	7627
		CV (%)	6	6	6	10	11
	Fase III	Média	3908	4544	4909	4994	4990
		CV (%)	36	34	34	32	31
AVT	Fase I	Média	5288	4585	3367	3093	2974
		CV (%)	17	13	20	17	22
	Fase II	Média	3795	2017	1267	1130	1042
		CV (%)	24	38	52	43	43
	Fase III	Média	3843	3057	2044	1485	1255
		CV (%)	40	46	45	54	54
AI/AP	Fase I	Média	-	1,04	0,57	0,49	0,46
		CV (%)	-	36	37	35	36
	Fase II	Média	-	0,35	0,25	0,18	0,17
		CV (%)	-	42	26	32	34
	Fase III	Média	-	0,91	0,48	0,26	0,22
		CV (%)	-	58	80	45	44
AVT/AT	Fase I	Média	-	0,66	0,43	0,38	0,37
		CV (%)	-	28	34	27	31
	Fase II	Média	-	0,27	0,16	0,14	0,13
		CV (%)	-	33	48	34	34
	Fase III	Média	-	0,67	0,42	0,28	0,24
		CV (%)	-	44	55	51	48
N-am.	Fase I	Média	379	404	426	441	435
		CV (%)	18	19	13	13	18
	Fase II	Média	281	297	237	333	332
		CV (%)	4	4	3	7	5
	Fase III	Média	229	254	263	266	269
		CV (%)	47	41	40	36	37

Unidades: AT e AP: mg L⁻¹ CaCO₃; AVT: mg L⁻¹ CH₃COOH; N-am.: mg L⁻¹

De acordo com a Tabela 5, a concentração de N-am diminuiu durante as fases II e III, o que pode estar relacionada com a aplicação do processo Fenton, pois durante a reação, a amônia também pode ser oxidada. De acordo com ESPAÑA-GAMBOA *et al.*, (2012), valores próximos aos encontrados neste trabalho (Tabela 5) são benéficos para a digestão anaeróbia.

5.3 Demanda química de oxigênio, sólidos suspensos e respectivas eficiências de remoção.

Os valores médios de carga orgânica volumétrica (COV) aplicadas no R1 foram 19,68; 15,50 e 14,31 g DQO_{total} (L d)⁻¹, nas fases I, II e III, respectivamente. As concentrações médias de DQO_{total} e DQO_{diss} no afluente aumentaram com o incremento da COV durante a fase I, porém com a aplicação do processo Fenton no efluente do R4, nas fases II e III, os valores decresceram, como indicado na Tabela 6. Isso se deve ao fato da reação de Fenton melhorar a qualidade do efluente recirculado, contribuindo com o aumento da eficiência de remoção de DQO_{total} e DQO_{diss} no sistema de 32 para 58 e 52%, das Fases I, para II e III, respectivamente (Figura 8).

As eficiências de remoções da DQO_{total} foram de 17, 18, 11, 7 e 32%, de 36, 20, 21, 19 e 58% e de 28, 27, 26, 21 e 52% no R1, R2, R3, R4 e R1+R2+R3+ R4, nas fases I, II e III, respectivamente. As eficiências médias de remoções da DQO_{diss} foram de 16, 20, 10, 15 e 40%; de 28, 22, 13, 12 e 48% e de 37, 34, 31, 24 e 57% no R1, R2, R3, R4 e R1+R4, respectivamente. Santana Junior, (2018) operando o mesmo sistema de tratamento, aplicando COV de 14 g DQO_{total} (L d)⁻¹, no tratamento de vinhaça obteve remoções de DQO_{total} de 32% para o sistema (R1+R2+R3+R4) e estão próximas aos observados na Fase I, deste estudo. Observa-se que o conjunto de reatores foi essencial para a obtenção das remoções significativas de DQO.

Observou-se que mesmo com a recirculação do lodo químico resultante da reação de Fenton, na fase II, os valores de eficiência de remoção de DQO_{total} foram superiores aos observados na Fase III, quando retirou-se o lodo químico gerado na reação (Figura 8).

A relação DQO_{diss}/DQO_{total} no afluente foram de 0,77, 0,67 e 0,71 nas fases I, II e III. Durante a fase II, houve decréscimo na relação, em virtude da utilização de todo o produto da reação de Fenton, inclusive o lodo químico gerado, principalmente em virtude da adição da cal hidratada para a correção de pH da reação de Fenton,

que contribuiu para o aumento dos sólidos em suspensão.

Tabela 6. Valores médios e coeficientes de variação de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}), dissolvida (DQO_{diss}) e sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série.

Parâmetro			Amostra				
			Afluente	Efluente R1	Efluente R2	Efluente R3	Efluente R4
DQO_{total}	Fase I	Média	24211	21627	18261	16975	14510
		CV (%)	23	25	30	31	56
	Fase II	Média	19061	12098	12128	9674	7780
		CV (%)	21	21	30	22	21
	Fase III	Média	17606	13703	11296	9402	8073
		CV (%)	59	46	48	50	48
DQO_{diss}	Fase I	Média	18733	16002	13086	12469	12180
		CV (%)	29	33	25	21	23
	Fase II	Média	12778	9908	7775	6883	6950
		CV (%)	28	34	42	47	52
	Fase III	Média	12447	9571	7291	6103	5573
		CV (%)	51	53	65	60	58
SST	Fase I	Média	2758	3504	3952	3856	5293
		CV (%)	37	62	37	46	69
	Fase II	Média	3416	2092	3900	2652	1957
		CV (%)	40	27	49	40	21
	Fase III	Média	4962	2012	3747	2434	2230
		CV (%)	136	53	120	52	69
SSV	Fase I	Média	2203	2688	2796	2553	3544
		CV (%)	32	63	43	56	77
	Fase II	Média	2197	1416	2411	1611	1163
		CV (%)	32	27	42	53	41
	Fase III	Média	3858	1451	2409	1542	1376
		CV (%)	147	55	113	54	68

Unidades: $mg\ O_2\ L^{-1}$

Os valores médios de SST e SSV estão apresentados na Tabela 6. Durante a fase I, houve o aumento da concentração de sólidos suspensos totais do afluente para o efluente R4, o que indica que houve arraste de lodo. Os resultados das fases II e III também indicam que houve arraste de lodo no R3, mas o sistema mostrou grande capacidade de retenção dos sólidos, principalmente na fase III com remoções de SST e SSV médias de 55 e 64%, respectivamente.

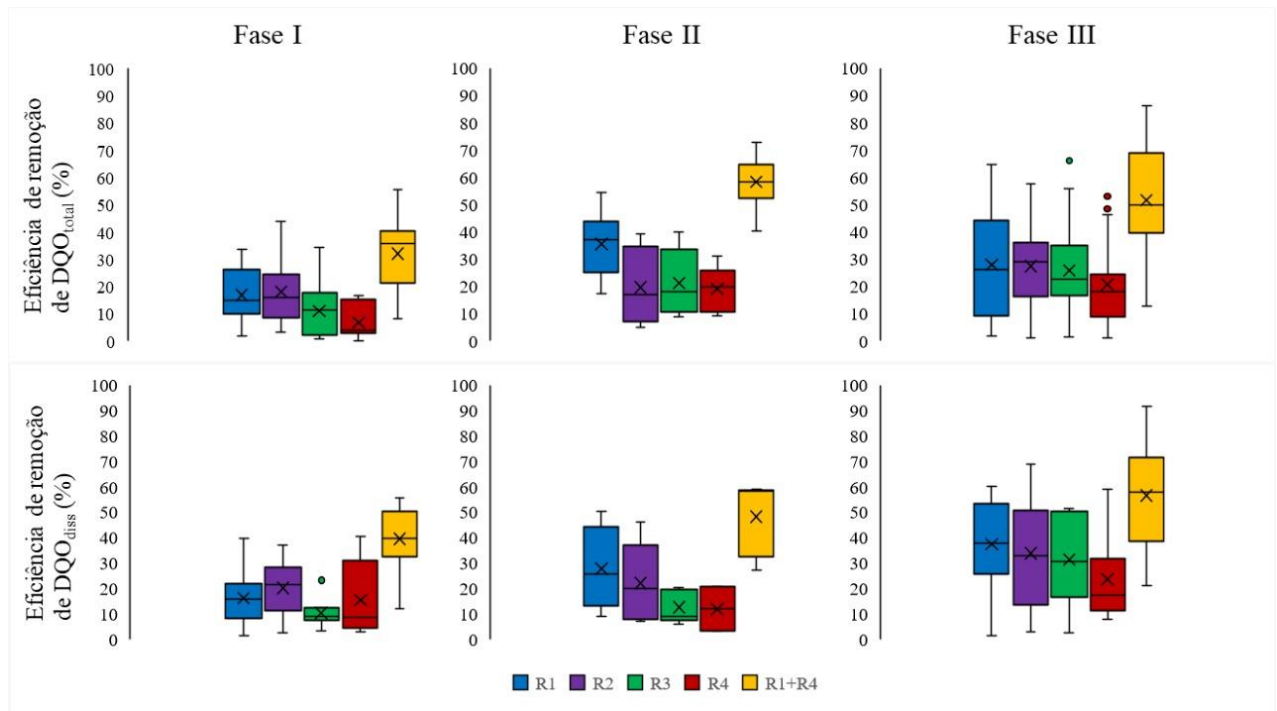


FIGURA 8. Eficiências de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) e dissolvida (DQO_{diss}) no afluente e efluentes do sistema com os reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série.

5.4 Efeito do processo Fenton na disponibilidade de nutrientes e eficiência de remoção

A disponibilidade de nutrientes é essencial para a digestão anaeróbia, principalmente nitrogênio e fósforo. A falta desses elementos na digestão anaeróbia pode causar distúrbios no sistema diminuindo a eficiência, sendo necessária a suplementação, como realizado por BARROS *et al.*, (2017) e JANKE *et al.*, (2016). Segundo Ma *et al.*, (2009), a suplementação de macro e micronutrientes estimula o desempenho dos reatores anaeróbios, em termos de uso maiores de COV aplicadas, melhor qualidade do efluente e maiores taxas de produção de biogás.

Foi observado que durante a fase I houve deficiência de fósforo, com valores inferiores aos recomendados, de 1000:20:3 ($DQO:N:P$), proposta por Speece (2008) (Tabela 7). Porém nas fases II e III essa relação foi atendida. Mesmo com a deficiência de fósforo na fase I, não foi observado distúrbios no sistema, quanto a alcalinidade e ácidos voláteis totais. A recirculação do efluente, permitiu que parte do nitrogênio e fósforo presente no efluente do R4 retornasse e isso contribuiu para a elevação da relação $DQO:N:P$ do sistema, evitando distúrbios nos RAHLF.

As concentrações de NTK aumentaram do afluente para os efluentes R1, R2, R3 e R4 durante a fase I. Isso deve-se principalmente ao arraste de lodo. O mesmo

também ocorreu durante as fases II e III, porém o incremento foi inferior a fase I.

As remoções de de P-total na fase I foi de 15%. Já nas fases II e III as remoções de NTK e P-total foram 10 e 35%, e de 29 e 71%, respectivamente.

Tabela 7. Relação DQO:NTK:P-total e concentração de nitrogênio total kjedahl (NTK) e fósforo total (P-total) e respectivos coeficientes de variação (CV em %) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4).

Parâmetros			Amostra				
Relação DQO:N:P no afluente	Fase I		1000:33,1:2,3				
	Fase II		1000:33,1:3,8				
	Fase III		1000:36,8:9,8				
			Afluente	Efluente R1	Efluente R2	Efluente R3	Efluente R4
NTK	Fase I	Média	802	772	784	807	905
		CV	18	22	14	16	27
	Fase II	Média	631	566	639	621	564
		CV	18	14	12	16	18
	Fase III	Média	647	462	529	478	459
		CV	77	48	47	39	51
P-total	Fase I	Média	56,8	43,7	39,6	46,7	48,3
		CV	74	16	15	57	56
	Fase II	Média	89,0	30,4	35,5	55,1	59,1
		CV	51	107	104	104	103
	Fase III	Média	172,5	66,6	76,1	68,8	49,2
		CV	57	52	82	99	48

Unidades em mgL⁻¹, exceto relação DQO:N:P

Para os elementos Mn, Cu, Ca, Mg e Na, também não se observaram remoções expressivas (Tabelas 8 e 9). Não foram observadas grandes remoções de potássio (K), e as maiores concentrações foram encontradas no R2 da fase I, onde os valores médios foi de 122,7 mg L⁻¹ (Tabela 9). De acordo com CHEN; CHENG; CREAMER, (2008) as concentrações baixas de potássio, menores que 400 mg L⁻¹ melhoram o desempenho em reatores anaeróbios termofílicos e mesofílicos. Para as fases II e III, houve o decréscimo da concentração de K. Os valores no efluente R4 foram de 34,66 e 11,39 mg L⁻¹, respectivamente.

Com isso, a vinhaça biodigerida ainda pode ser utilizada na fertirrigação da cana

de açúcar em virtude de conter nutrientes essenciais para o desenvolvimento dessa planta, como o nitrogênio, fósforo e principalmente o potássio. Os resultados corroboram com BARROS et al., (2017) que complementa que essa característica é importante para a fertirrigação.

Tabela 8. Valores médios e coeficientes de variação (CV em %) de ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4).

Parâmetro			Amostra				
			Afluente	Efluente R1	Efluente R2	Efluente R3	Efluente R4
Fe	Fase I	Média	14,7	53,2	42,5	34,1	51,1
		CV (%)	40	160	124	121	116
	Fase II	Média	186,4	69,9	137,7	71,8	37,1
		CV (%)	86	65	108	111	212
	Fase III	Média	237,5	82,9	185,9	97,6	93,9
		CV (%)	137	148	198	138	131
Mn	Fase I	Média	2,4	2,2	1,8	1,9	2,1
		CV (%)	33	17	18	26	81
	Fase II	Média	3,1	1,9	2,1	1,7	1,5
		CV (%)	77	55	39	44	74
	Fase III	Média	3,6	2,5	1,5	1,4	1,5
		CV (%)	73	103	83	65	58
Cu	Fase I	Média	0,13	0,20	0,30	0,09	0,82
		CV (%)	93	94	62	45	109
	Fase II	Média	0,05	0,07	0,20	0,09	0,09
		CV (%)	0	57	62	55	832
	Fase III	Média	0,86	0,09	0,37	0,25	0,26
		CV (%)	145	59	225	97	109
Zn	Fase I	Média	0,41	0,43	0,58	0,51	6,85
		CV (%)	57	77	52	51	283
	Fase II	Média	15,69	0,55	0,73	1,65	1,24
		CV (%)	160	153	81	133	146
	Fase III	Média	22,24	1,53	1,63	1,48	1,02
		CV (%)	321	52	103	78	105

Unidades em mg L⁻¹.

O elemento Zn nas fases II e III houve remoções importantes, o que demonstra que o zinco foi incorporado no lodo (Tabela 8). De acordo com Singh; Kumar; Ojha, (1999), Fe, Mn e Zn estão entre os micronutrientes necessários para a síntese de diversos microrganismos anaeróbios, uma vez que esses elementos são cofatores enzimáticos para diversas enzimas. As remoções de Zn foram de 92% na fase II e de

95% na fase III. Segundo DEMIREL; SCHERER, (2011) a disponibilidade de elementos traços como Fe e Zn interferem na digestão anaeróbia, pois possuem papel significativo na manutenção do processo e na conversão eficiente e estável.

Tabela 9. Valores médios e coeficientes de variação (CV em %) de potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na) no afluente e efluentes do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4).

Parâmetro			Amostra				
			Afluent e	Efluente R1	Efluente R2	Efluente R3	Efluente R4
K	Fase I	Média	9,93	11,87	122,70	120,66	117,09
		CV (%)	23	18	17	21	21
	Fase II	Média	11,23	10,87	32,36	34,94	34,66
		CV (%)	6	9	146	148	178
	Fase III	Média	11,31	11,40	11,24	11,00	11,39
		CV (%)	22	23	21	21	21
Ca	Fase I	Média	11,33	11,58	9,84	9,00	9,83
		CV (%)	15	11	19	19	32
	Fase II	Média	18,28	12,06	11,20	9,31	8,35
		CV (%)	39	33	24	31	32
	Fase III	Média	16,69	15,34	14,51	12,75	12,86
		CV (%)	28	29	39	30	18
Mg	Fase I	Média	14,77	16,02	16,23	15,98	15,45
		CV (%)	21	19	20	21	22
	Fase II	Média	20,60	21,30	21,40	21,70	21,55
		CV (%)	9	8	8	9	10
	Fase III	Média	12,32	12,43	12,32	12,02	12,75
		CV (%)	51	52	48	52	47
Na	Fase I	Média	75,23	66,82	62,50	62,61	63,18
		CV (%)	107	79	50	40	43
	Fase II	Média	36,00	24,50	23,50	24,75	24,50
		CV (%)	83	34	28	23	43
	Fase III	Média	69,82	47,14	46,96	46,88	47,50
		CV (%)	48	34	35	34	32

Unidades em mg L⁻¹. CV: coeficiente de variação.

As concentrações de Fe durante a fase I foi a menor, o que era esperado, pois durante as fases II e III com a aplicação do processo Fenton grande parte do Fe que era utilizado na reação era recirculado no sistema (Tabela 8). O Fe é um dos elementos traços mais exigidos pelos microrganismos, uma vez que participa das reações acetogênicas e metanogênicas, além de apresentar capacidade de precipitar-se com o sulfeto (MENG *et al.*, 2017). A suplementação com Fe torna-se útil para

e elevar a taxa de conversão de propionato, e bactérias homoacetogênicas. Entre os benefícios da suplementação do Fe está o envolvimento no metabolismo energético para estimular a formação de citocromos e ferredoxinas (TAKASHIMA; SHIMADA; SPEECE, 2011). Barros, (2017) suplementando vinhaça com torta de filtro, observou que o aumento da concentração de Fe para valores acima de 40 mg L⁻¹ melhorou a conversão de AVT e o desempenho no processo.

SCHMIDT *et al.*, (2018) avaliaram a digestão anaeróbia de efluente de matadouro com a adição de elementos traços, utilizando reatores CSTR operados à temperatura mesofílica. De acordo com os autores a adição de Fe, Ni, Co, Mn e Mo resultaram em maior eficiência de degradação, melhor estabilidade do processo e maior produção de biogás diária, sendo 84% maior em comparação com os reatores controle.

BOTELLO SUÁREZ *et al.*, (2018) avaliaram o efeito da COV no desempenho e composição microbiana de sistema UASB de dois estágios tratando águas residuárias de processamento de café, com COV de até 18,2 g DQO (L d)⁻¹ e recirculação de efluentes. Segundo os autores o sistema apresentou, estabilidade operacional, obtendo produção máxima de metano de 2,2 L CH₄ (L d)⁻¹, com eficiência de remoção de DQO de 84% e concluem que estas condições foram favorecidas pela operação do reator de segundo estágio, recirculação de efluentes e proporção de nutrientes (particularmente aumento de Fe).

Os resultados obtidos nestes estudos corroboram com os obtidos neste trabalho, pois as maiores conversões de AVT e melhor eficiência do sistema aconteceram nas fases II e III, onde foram encontrados os maiores valores de Fe e Zn.

5.5 Produção de metano e estimativa teórica da produção de energia elétrica

Na Tabela 10 estão apresentados os valores médios obtidos para a produção volumétrica de metano (PVM), produção específica de metano (PEM) em relação à DQO_{total} e DQO_{diss} removida e energia elétrica.

As maiores PVM foram observadas para o R1, de 0,89; 0,87 e 0,88 L CH₄ (L d)⁻¹, nas fases I, II e III, respectivamente. Mesmo com as variações nas COV aplicadas no R1, nas Fases II e III, respectivamente, com a utilização do processo Fenton, observaram valores similares de PVM obtidas na Fase I, com COV média de 19,7 g DQO_{total} (L d)⁻¹ (Figura 9). Feki *et al.*, (2020) utilizando o processo Fenton como pré-

tratamento de lodo ativado, posteriormente, tratado em reatores UASB, observou o aumento do potencial de metano. Esses dados corroboram com os resultados obtidos nesse trabalho. Madaleno *et al.*, (2020) utilizando vinhaça suplementada com torta de filtro em reatores UASB, obtiveram valores inferiores de PVM, de $0,42 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ com COV semelhantes aos apresentados neste trabalho.

Com o início da fase II o percentual de metano decresceu, principalmente no R1, porém posteriormente, foram observados valores de metano no biogás acima de 70%. Para a fase III o percentual de metano se mantiveram próximos de 65% nos quatro reatores RAHLF – R1, R2, R3 e R4, onde também foram observados o aumento da remoção da DQO_{diss} .

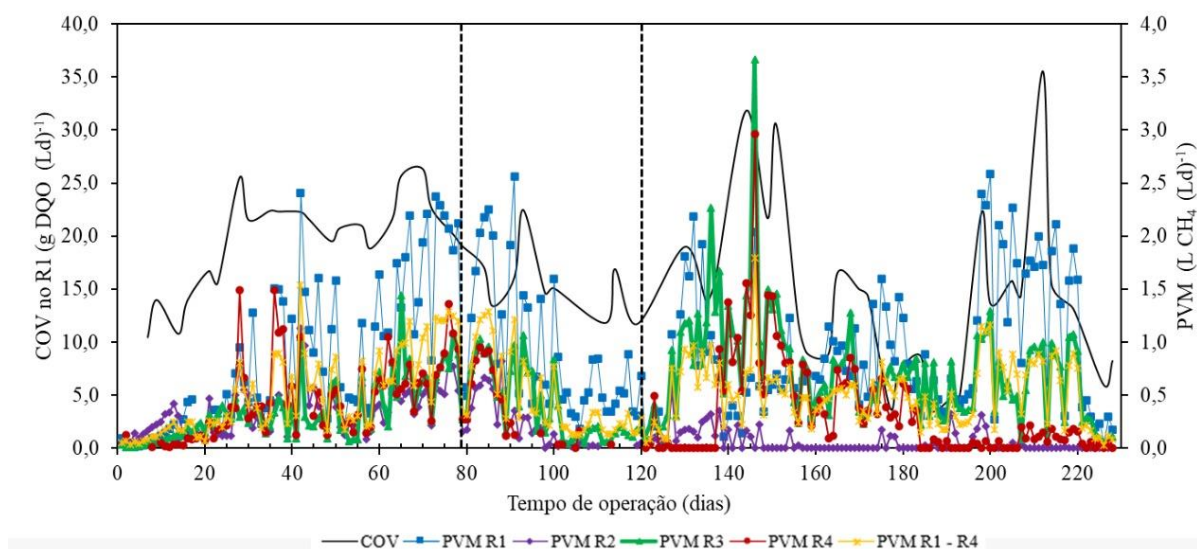


Figura 9. Produção volumétrica de metano (PVM) obtidas nos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), versus a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1.

Para o sistema composto pelos quatro reatores RAHLF – R1, R2, R3 e R4 foram observados valores de PVM de $0,53$; $0,43$ e $0,50 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$, nas fases I, II e III, respectivamente. Embora, os reatores R2, R3 e R4 tenham contribuições na PVM inferiores as observadas no R1, eles foram importantes na remoção de DQO e estabilidade na PVM, como pode ser observado pelos menores coeficientes de variação na PVM do sistema (Tabela 10).

Tabela 10. Valores médios e coeficientes de variação (CV) da produção volumétrica de metano (PVM), produção específica de metano (PEM), estimativa de energia elétrica e concentração de metano (% metano) no biogás do sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série.

Parâmetro			Amostra				
			R1	R2	R3	R4	R1 - R4
PVM	Fase I	Média	0,89	0,35	0,37	0,46	0,53
		CV (%)	80	63	83	79	74
	Fase II	Média	0,87	0,19	0,35	0,34	0,43
		CV (%)	73	115	90	97	82
	Fase III	Média	0,88	0,05	0,70	0,31	0,50
		CV (%)	72	185	73	146	62
PEM DQO _{total} removida	Fase I	Média	0,127	0,141	0,112	0,097	0,173
		CV (%)	81	60	86	84	57
	Fase II	Média	0,123	0,202	0,093	0,114	0,103
		CV (%)	63	73	91	108	71
	Fase III	Média	0,128	0,083	0,152	0,074	0,181
		CV (%)	82	100	54	82	54
PEM DQO _{dissolvida} removida	Fase I	Média	0,162	0,116	0,188	0,105	0,174
		CV (%)	63	55	53	92	50
	Fase II	Média	0,163	0,107	0,107	0,156	0,131
		CV (%)	48	115	69	97	49
	Fase III	Média	0,132	0,059	0,161	0,111	0,157
		CV (%)	76	91	55	93	67
Energia	Fase I	Média	0,131	0,051	0,055	0,069	0,074
		CV (%)	80	63	83	79	75
	Fase II	Média	0,128	0,027	0,052	0,050	0,067
		CV (%)	73	120	90	97	78
	Fase III	Média	0,087	0,014	0,072	0,047	0,050
		CV (%)	72	74	68	105	58
% Metano	Fase I	Média	65	61	55	52	-
		CV (%)	3	9	12	10	-
	Fase II	Média	62	71	71	68	-
		CV (%)	15	9	7	1	-
	Fase III	Média	64	64	67	66	-
		CV (%)	12	1	5	9	-

Unidades: PVM em L CH₄ (L d)⁻¹, PEM DQO_{total} removida e DQO_{dissolvida} removida em m³ CH₄ (Kg DQO_{rem})⁻¹ e Energia em kW d⁻¹.

O rendimento da PEM, calculada com base na DQO_{total} do sistema foram de 0,173; 0,103 e 0,181 m³ CH₄ (kg DQO_{rem})⁻¹ nas fases I, II e III, respectivamente. O

rendimento teórico da PEM é $0,35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 (\text{kg DQO}_{\text{rem}})^{-1}$ (MCCARTY, 1964), o que indica boas conversões da DQO, pelos RAHLF (Tabela 10).

Os resultados apresentados demonstram que os quatro reatores (R1, R2, R3 e R4) foram importantes na produção de metano, principalmente nas fases II, permitindo. O potencial estimado de geração de energia elétrica do sistema composto por quatro reatores (R1 - R4) foram de 0,074, 0,067 e 0,050 kW d⁻¹ para as fases I, II e III, respectivamente. Esses resultados são de aproximadamente três vezes superiores aos resultados obtidos por SANTANA JUNIOR; DUDA; DE OLIVEIRA, (2019), tratando vinhaça de cana-de-açúcar em reatores UASB, em série, termofílicos.

5.6 Sólidos totais e voláteis no lodo dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série

Os valores de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) no lodo dos RAHLF, aumentaram da Fase I para a III, no R1, R2, R3 e R4 (Figura 10), indicando que houve acúmulo de lodo no sistema de tratamento.

As relações SV/ST no R1 foram, predominantemente, superiores a 0,6 nas Fase I e III (Figura 11). Na Fase II, os valores médios foram de SV/ST no lodo do R1, foram inferiores a 0,5, que pode ter ocorrido em virtude da recirculação do lodo químico resultante da reação de Fenton, o que proporcionou o acúmulo de sólidos fixos. Observou-se também que a relação SV/ST decresceu principalmente no R3 e R4, em todas as fases, o que pode ter contribuído para as menores conversões de DQO em metano nesses reatores, comparado com o R1 e R2 (Tabela 10).

Na Fase II foram observados problemas de incrustações, entupimento de tubulação e desgastes de equipamentos, conforme ilustrado na Figura 12. Isto indica que a recirculação do lodo químico proveniente da reação de Fenton pode não ser uma alternativa viável, quanto a operação dos RAHLF.

De acordo com a Legislação Brasileira, o lodo de esgoto ou produto derivado é considerado estável para uso agrícola quando a relação SV/ST foi inferior a 0,7, como observado na Fase II (Resolução N°- 375 do CONAMA, 2005). Isso evita altas concentrações de matéria orgânica no solo e atividade microbiana (VILLAMONTOYA; FERRO; DE OLIVEIRA, 2017). De acordo com OLIVEIRA, (1997), caso haja necessidade de descarte, deve ser efetuado a partir dos pontos com menores relações SV/ST, pois as altas relações SV/ST evidenciam a predominância de matéria orgânica no lodo, e conseqüentemente a presença de microrganismos.

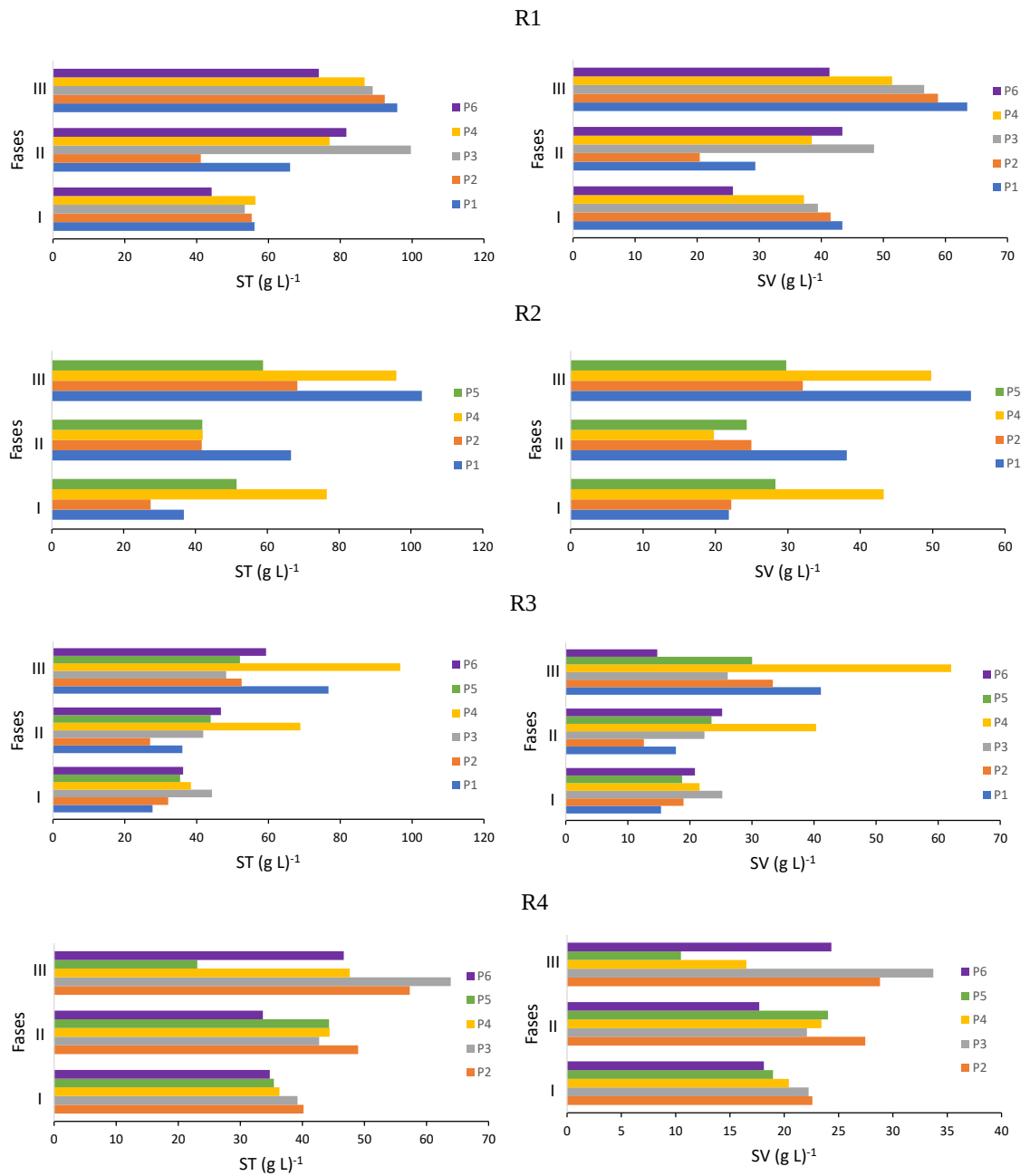


FIGURA 10. Concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), nos pontos de coleta de lodo (P1 a P6), nos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF), em série.

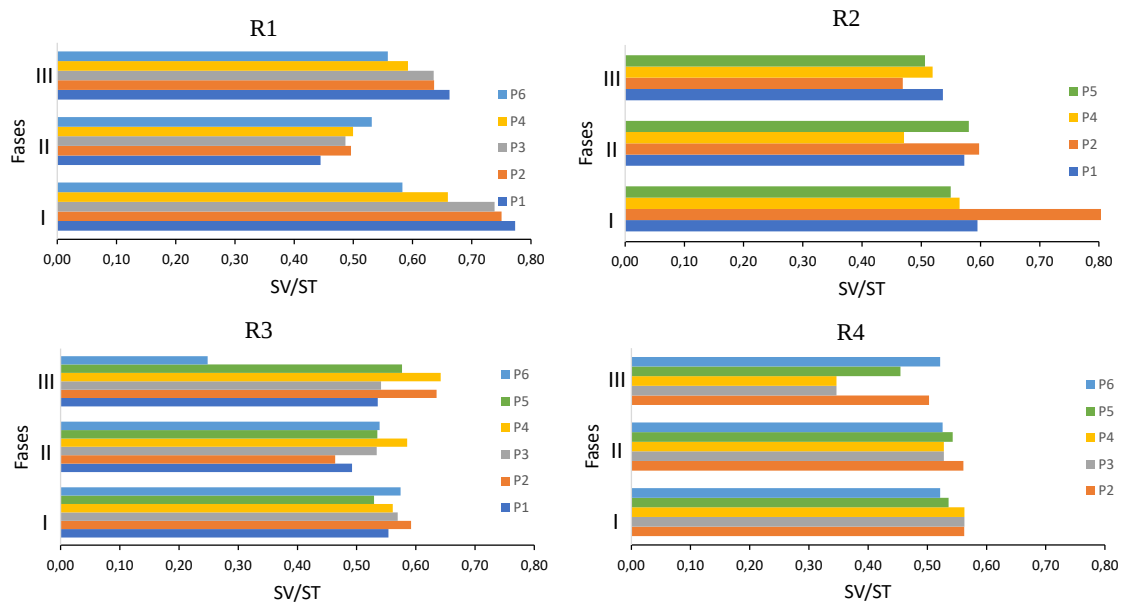


FIGURA 11. Relação entre os sólidos voláteis (SV) e sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo (P1 a P6) dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), em série.



Figura 12. Incrustações observadas na tubulação e caixa do afluente durante a operação dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), na fase II.

Os valores da taxa de carregamento orgânico do lodo (TCL) e do tempo de retenção de sólidos (TRS), estão apresentados na Tabela 11. Os valores da TCL diminuíram em todos os reatores RAHLF da fase I para as fase II e III. A TCL, na partida de um reator anaeróbio deve ser da ordem de 0,05 a 0,15 g DQO_{total} (g SV_{lodo} d)⁻¹ e durante o regime permanente, pode atingir, de acordo com o tipo de água residuária a ser tratada, valores em torno de 2,0 g DQO_{total} (g SV_{lodo} d)⁻¹

(CHERNICHARO, 2007). Portanto os valores observados estão dentro dos valores recomendados.

Os valores de TRS aumentaram do R1 para o R4 em todas as fases, e foram superiores ao TDH, indicando que os reatores RAHLF têm comportamento de reator de alta taxa.

Tabela 11. Valores da taxa de carregamento orgânico do lodo (TCL) e tempo de retenção de sólidos (TRS) nos reatores RAHLF.

Parâmetro		RAHLF			
		Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
TCL	Fase I	0,41	0,66	0,73	1,71
	Fase II	0,37	0,68	0,67	1,76
	Fase III	0,09	0,15	0,16	0,77
TRS	Fase I	55,66	21,47	15,34	3,95
	Fase II	86,49	13,21	30,87	7,49
	Fase III	182,13	122,09	57,22	9,39

Unidades: TCL em g DQO (g SV d)⁻¹; TRS em dias.

5.7 Concentrações de sulfato e sulfeto no afluente e efluentes dos reatores RAHLF

Durante o processo de produção do etanol utiliza-se H₂SO₄ para manter o pH do mosto na faixa ótima para as leveduras *Saccharomyces cerevisiae* para a produção de etanol (pH próximo a 4,5) (ARAUJO, 2017). E isso pode proporcionar à vinhaça pH na faixa de 4,5 e aumentar a quantidade de compostos contendo enxofre (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

As concentrações de sulfato no afluente foram de 516; 26 e 384 mg L⁻¹, nas fases I, II e III, respectivamente (Tabela 12). Nos efluentes foram observadas concentrações inferiores comparados ao afluente. Nas fases II e III observaram-se concentrações de sulfato inferiores à fase I, isso ocorreu provavelmente a recirculação do efluente do R4, submetido ao processo Fenton. O sulfeto pode reagir com metais, como o Fe e Zi, causando efeitos positivos no sistema como observado por Araujo, (2017) e Gustavsson; Svensson; Karlsson, (2011). O sulfato pode ser removido das águas residuais por precipitação química ou processos de dessalinização, como osmose reversa e troca iônica, mas com custos significativamente altos. No entanto, processos biológicos, incluindo redução de sulfato para sulfeto [H₂S_(g) + H₂S_(aq) + HS⁻] e subsequente conversão em enxofre elementar [S₀], foram desenvolvidos com sucesso como um método econômico para remoção de sulfato de águas residuárias

(SARTI *et al.*, 2009).

Os valores da relação DQO/SO₄²⁻ foram superiores à 10, principalmente na fase II. Para elevadas relações DQO/SO₄²⁻ (>10), grande parte do H₂S produzido será removido na fase líquida, diminuindo o efeito inibidor (CHERNICHARO, 2007).

As concentrações de sulfeto obtidas neste estudo foram inferiores a 26 mg L⁻¹ (Tabela 12). As concentrações dos sulfeto dissolvido de 100 à 800 mg L⁻¹, que podem causar inibição nos microrganismos anaeróbios (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Mesmo em baixas concentrações, os sulfetos causam odores na água e no ar (CHERNICHARO, 2007).

TABELA 12. Valores médios e coeficientes de variação (CV) do sulfato e sulfeto no afluente e efluentes dos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF - R1, R2, R3 e R4), em série

Parâmetro			Amostra				
			Afluente	Efluente R1	Efluente R2	Efluente R3	Efluente R4
Sulfato	Fase I	Média	516	233	403	200	241
		CV (%)	135	204	142	199	196
	Fase II	Média	26	33	42	64	83
		CV (%)	23	51	15	74	81
	Fase III	Média	384	82	47	36	65
		CV (%)	150	85	108	122	146
Sulfeto	Fase I	Média	20	14	16	14	14
		CV (%)	47	57	43	41	69
	Fase II	Média	26	16	20	16	17
		CV (%)	29	24	47	28	36
	Fase III	Média	14	11	12	19	8
		CV (%)	53	50	42	73	69

Unidades: mg L⁻¹

5.8 Análise do perfil longitudinal dos reatores RAHLF

A análise do perfil longitudinal do sistema RAHLF foi realizado a partir de amostras coletadas de cada ponto de coleta do perfil contido nos reatores R1, R2, R3 e R4 (Figura 3) ao final da fase III, estão expressos nas Figuras 13, 14 e 15. Este tipo de monitoramento demonstra o comportamento do sistema na degradação biológica da vinhaça, ao longo do conjunto de reatores, apresentando uma visão um pouco mais refinada sobre o processo.

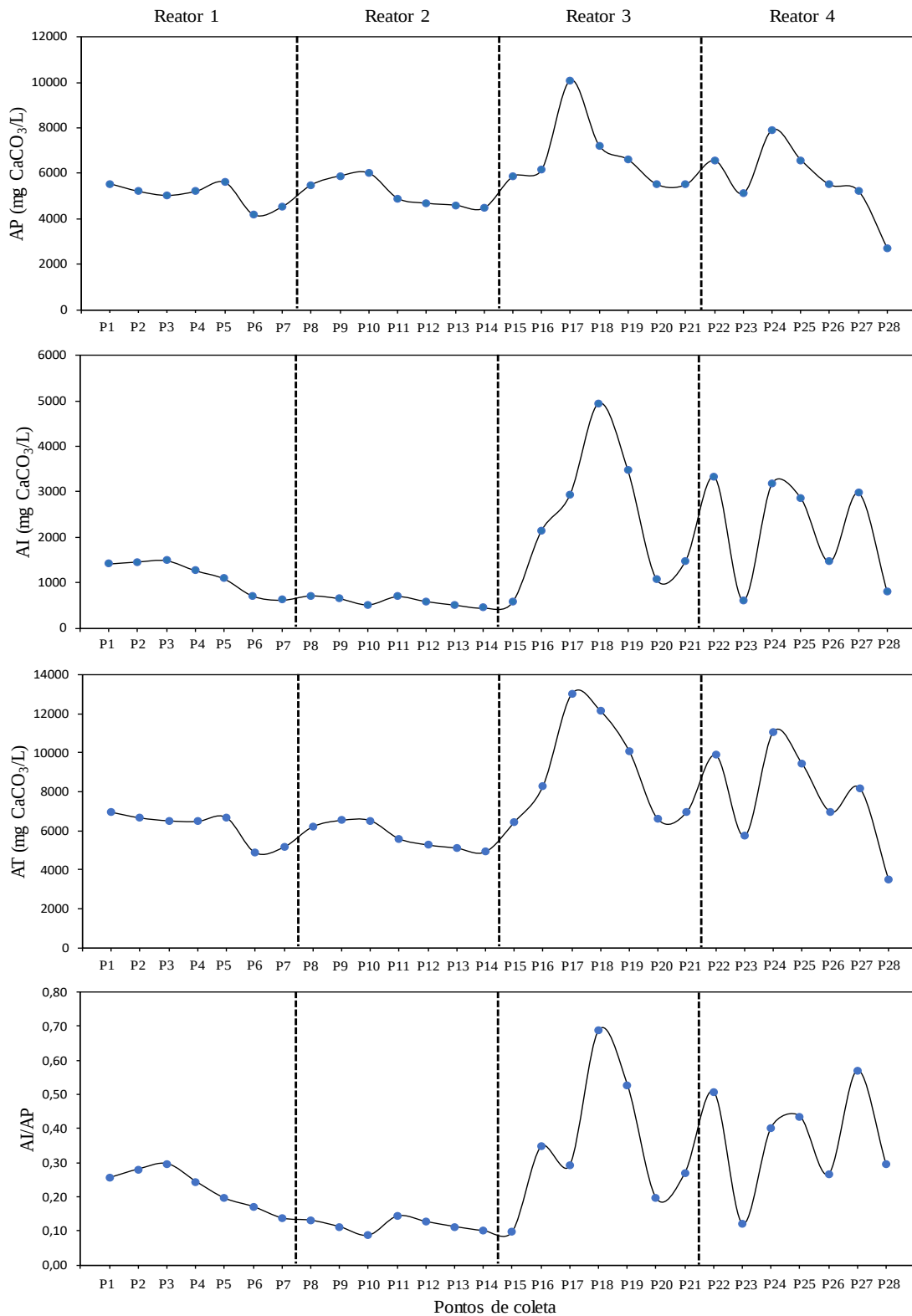


FIGURA 13. Perfil longitudinal (pontos P1 a P28) da alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI) e relação AI/AP no sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF).

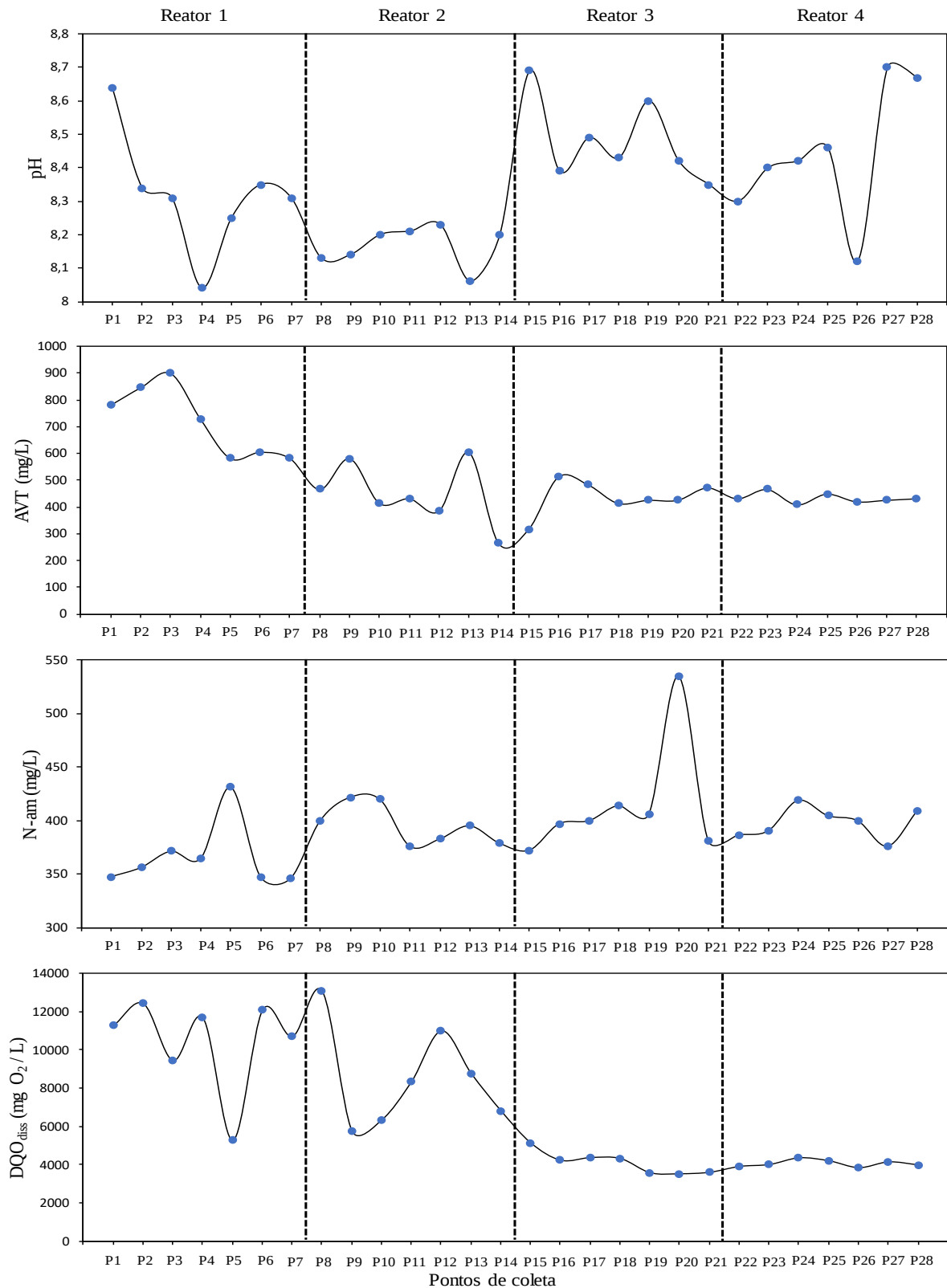


FIGURA 14. Perfil longitudinal (pontos P1 a P28) do potencial hidrogeniônico (pH), ácidos voláteis totais (AVT), nitrogênio amoniacal (N-am.) e demanda química de oxigênio dissolvida (DQO_{diss}) no sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF).

A alcalinidade do sistema foi suficiente para tamponar os AVT, indicando que o sistema RAHLF promove alcalinidade suficiente e o efluente R4 pode ser utilizado na diluição e correção do pH da vinhaça. Observou-se aumento da AT e AP no R3 e R4, o que pode ter contribuído para o aumento da eficiência de remoção de DQO_{diss} e estabilidade na concentração dos AVT, mesmo com o aumento da relação AI/AP.

A concentração de N-am no sistema RAHLF se manteve em valores próximos a 400 mg L^{-1} , estando abaixo dos valores de considerados tóxicos para a digestão anaeróbia ($>1700 \text{ mg L}^{-1}$) segundo KOSTER; LETTINGA, (1984).

O perfil de DQO_{diss} demonstra que houve remoção do R1 para o R4, e as maiores eficiências foram obtidas no R1 e R2. Para o ortofosfato não foram observadas remoções significativas (Figura 15), com tendência de decréscimo no R4.

Com base nos resultados obtidos, observa-se a importância do R3 e R4 para a manutenção da estabilidade operacional do sistema.

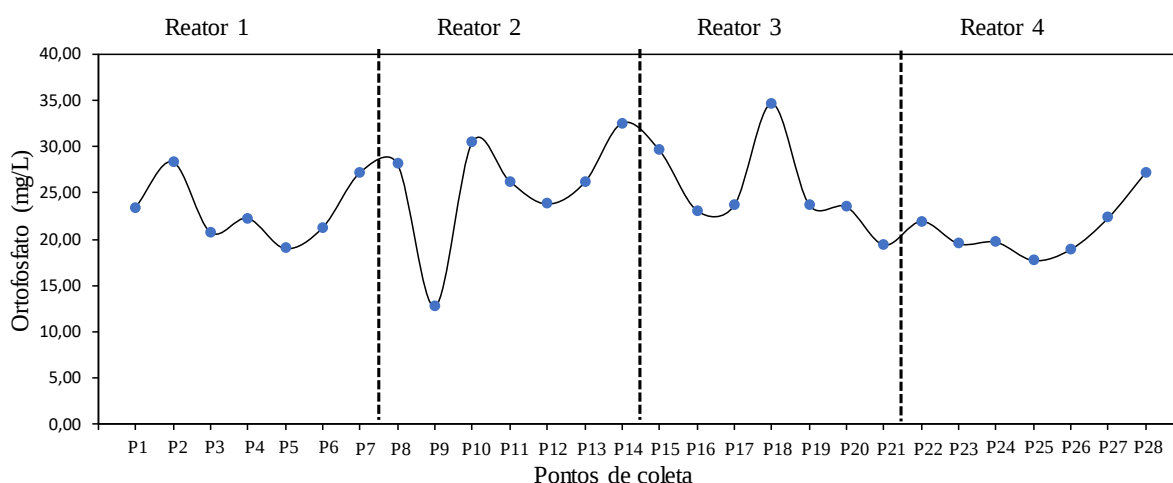


FIGURA 15. Perfil longitudinal (pontos P1 a P28) do ortofosfato no sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF).

5.9 Caracterização do efluente do RAHLF – R4 submetido ao processo

Fenton

A caracterização do lodo químico e do sobreandante, resultante da reação de Fenton do efluente do R4, foi realizada no final da fase III (Tabela 13). É possível observar que a maior parte dos sólidos totais do lodo químico é composta por sólidos fixos, e a relação SV/ST foi de aproximadamente 0,4. O lodo químico resultante da reação de fenton foi sedimentado, por aproximadamente duas horas e correspondia a

30% do volume do produto da reação.

Os valores de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Na e Zn do lodo químico e do sobrenadante do efluente do R4 após a reação de Fenton estão descritos na Tabela 13. Observaram-se valores médios de Fe no lodo químico de 46 mg/g ST em virtude da adição de cloreto férrico, durante a realização do Fenton.

Tabela 13. Caracterização do lodo químico e do sobrenadante do efluente do RAHLF (R4), após a reação de Fenton.

Parâmetro		Lodo químico	Sobrenadante
Sólidos totais (ST)	Média	45	-
	CV (%)	7	-
Sólidos fixos (SF)	Média	27	-
	CV (%)	9	-
Sólidos voláteis (SV)	Média	18	-
	CV (%)	3	-
SV/ST	Média	0,40	-
	CV (%)	4	-
NTK	Média	15,4	395,0
	CV (%)	0	1
P-total	Média	519,7	89,5
	CV (%)	1	115
Sulfato	Média	338,0	225,0
	CV (%)	0	0
Sulfeto	Média	9,6	2,4
	CV (%)	0	0
Ca	Média	1,3	14,0
	CV (%)	12	1
Cu	Média	0,02	n.d
	CV (%)	0	0
Fe	Média	46,0	191,0
	CV (%)	0	140
Mg	Média	0,43	15,7
	CV (%)	21	2
Mn	Média	0,01	0,20
	CV (%)	30	0
K	Média	0,18	7,6
	CV (%)	9	16
Na	Média	1,89	29,0
	CV (%)	2	18
Zn	Média	0,03	1,58
	CV (%)	23	101

Unidades: SV, SF e ST em g L⁻¹; NTK, P-total, Sulfato e Sulfeto mg L⁻¹; Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Na e Zn do lodo químico em mg/ g ST e do sobrenadante mg L⁻¹. n.d: não detectado. NTK; nitrogênio total kjedahl; P-total: fósforo total.

5.10 Análise dos componentes principais (ACP)

A análise de componentes principais (ACP) foi utilizada para demonstrar o efeito das variáveis operacionais (DQO_{total} , AVT, AT, AP, pH e N-am) sobre as variáveis de biogás (PVM e PEM), das três fases do experimento. A localização das amostras apresenta a variabilidade induzida por diferentes fatores. O comprimento do vetor para cada variável representa o nível de associação para cada um dos componentes principais (CP 1 e CP 2). A intensidade da relação entre as variáveis está representada na Figura 16, 17 e 18, para as fases I, II e III, respectivamente, pelos valores percentuais nas abscissas e ordenadas do plano.

É possível observar que para a fase I todas as variáveis se correlacionaram entre si. Com isso podemos concluir que com a elevação da COV juntamente com a recirculação do efluente R4 proporcionou o aumento da PVM e PEM. No R4 o AVT não correlacionou com as demais variáveis, indicando os elevados rendimentos de metano estão associados a baixas concentrações de AVT.

Da mesma forma, podemos observar que para a fase II todas as variáveis se correlacionaram entre si, com exceção do pH, indicando que o processo Fenton causou a elevação do pH, como verificado na Figura 9. É possível verificar uma forte correlação entre a DQO_{total} e os AVT com a PVM e PEM que pode estar relacionado com a elevada concentração de Fe, utilizado no processo Fenton. O Fe melhora a degradação dos ácidos de cadeia longa levando a maiores produções de biogás. Ao contrário, a DQO_{total} do R2 não se correlacionou com a PVM, que pode ter ocorrido em virtude do arraste de lodo.

Para a fase III, é possível afirmar que todas as variáveis se correlacionaram entre si, com exceção da PEM no R2 que foi causado pelas baixas produções de metano. A DQO_{total} , os AVT e a PVM tiveram forte correlação, o que indica que a medida que a matéria orgânica era degradada, havia a produção de ácidos que foram convertidos em metano.

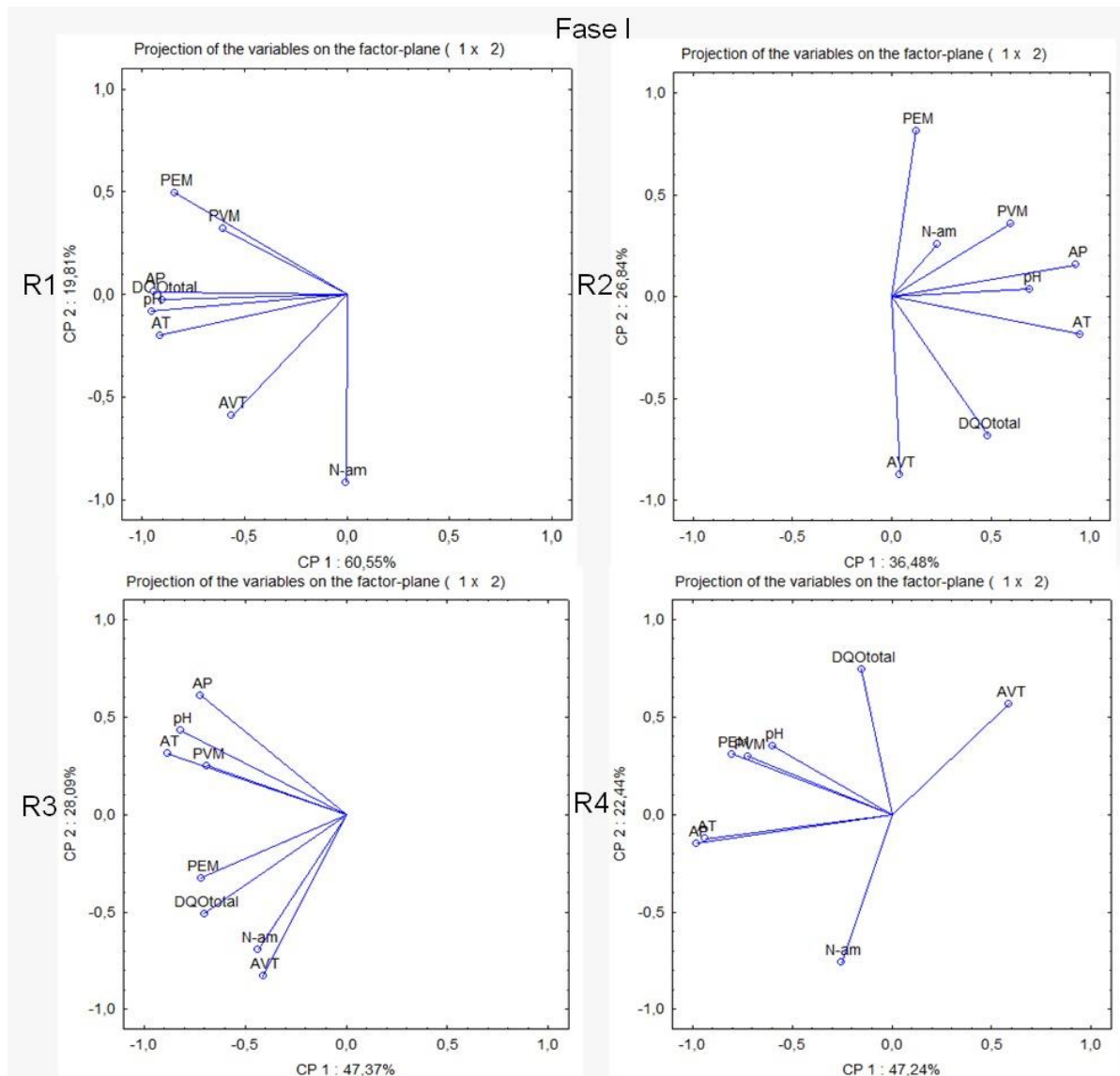


FIGURA 16. Análise de componentes principais (CP 1 x CP 2) para o sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série, na Fase I.

AT: alcalinidade total; AP: alcalinidade parcial; AVT: ácidos voláteis totais; PEM: produção específica de metano; PVM: produção volumétrica de metano; DQOtotal: demanda química de oxigênio total; N-am.: Nitrogênio amoniacal.

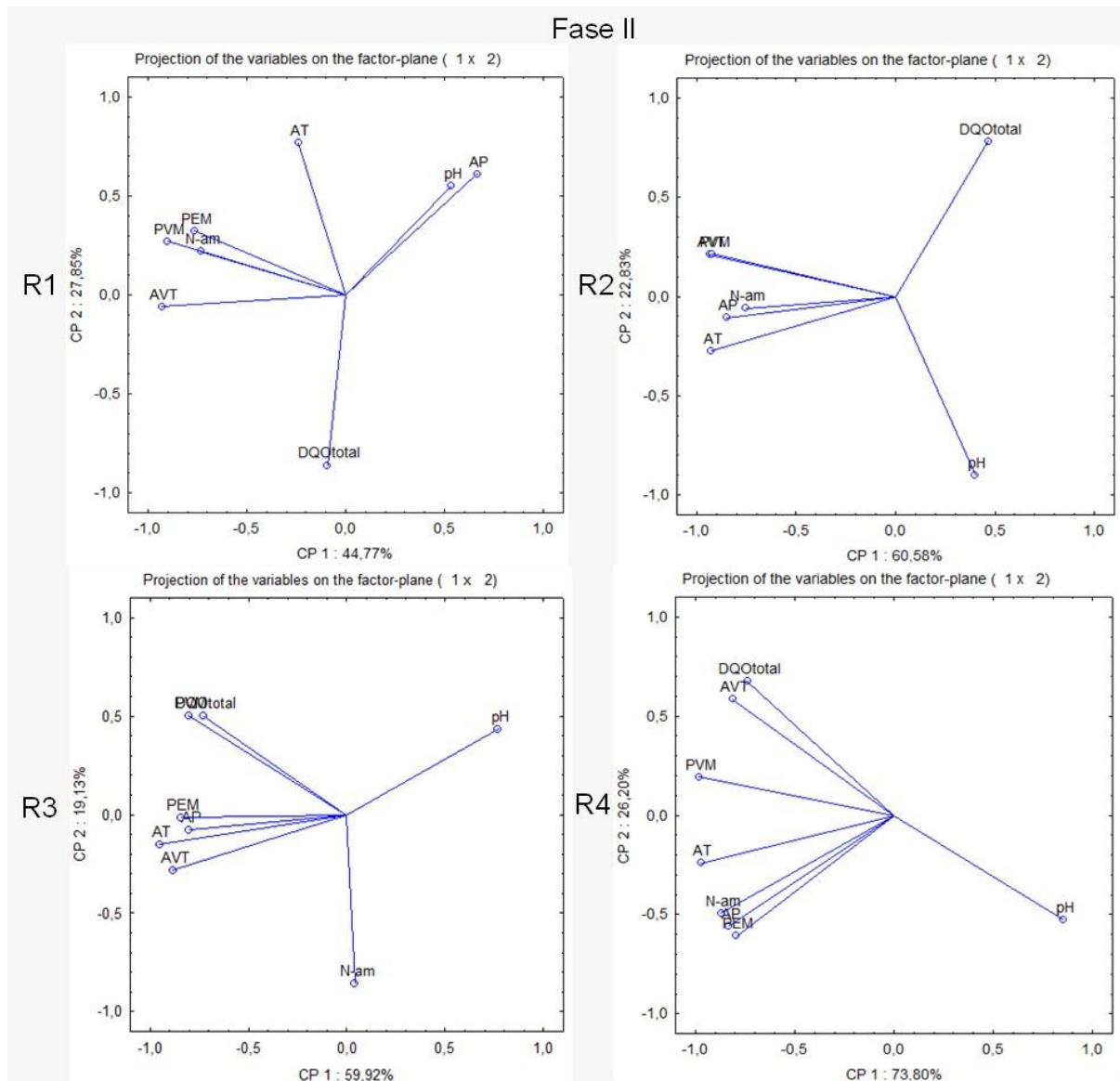


FIGURA 17. Análise de componentes principais (CP 1 x CP 2) para o sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série, na Fase II.

AT: alcalinidade total; AP: alcalinidade parcial; AVT: ácidos voláteis totais; PEM: produção específica de metano; PVM: produção volumétrica de metano; DQO_{total}: demanda química de oxigênio total; N-am.: Nitrogênio amoniacal.

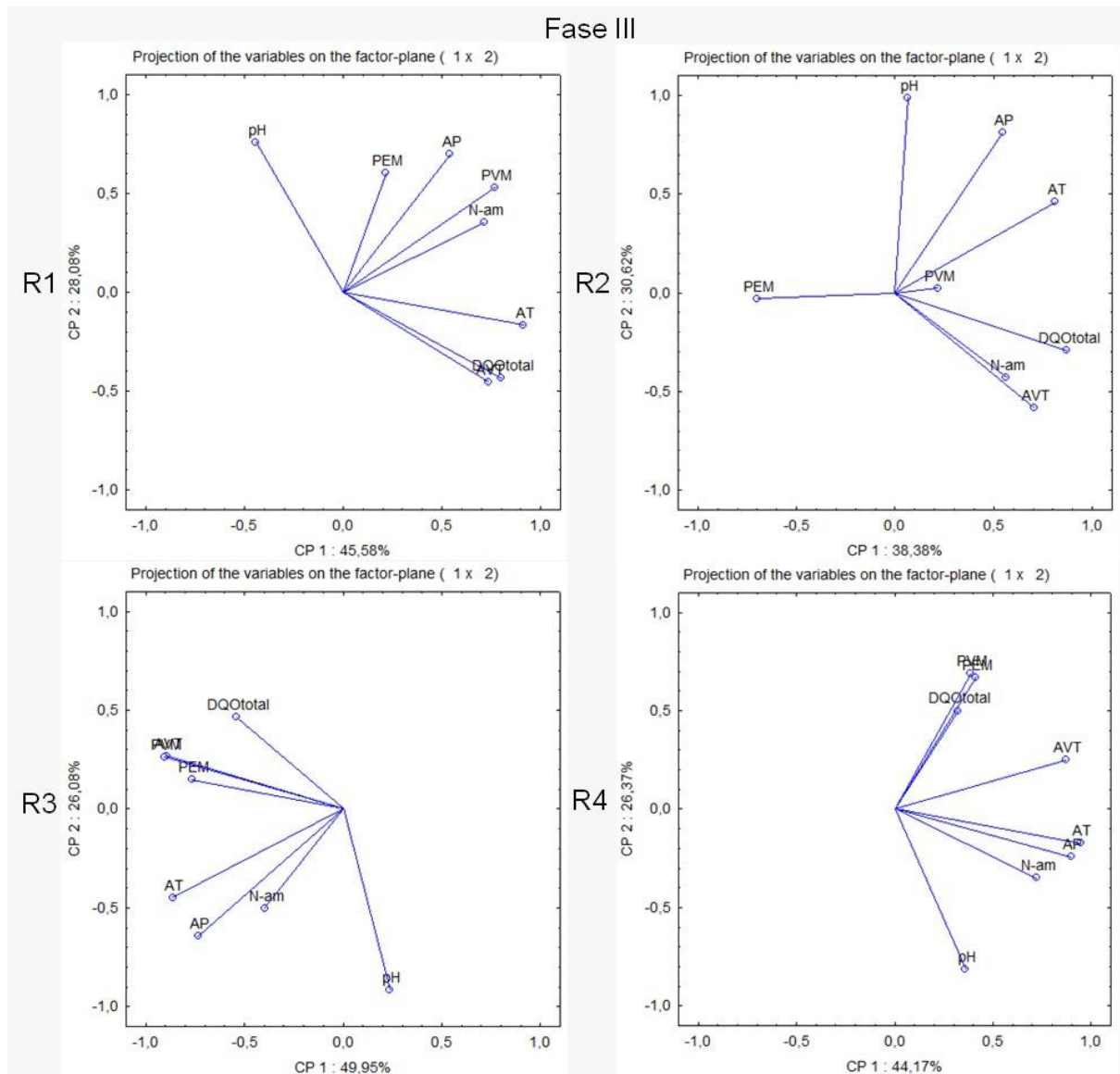


FIGURA 18. Análise de componentes principais (CP 1 x CP 2) para o sistema composto pelos reatores anaeróbios horizontais (RAHLF – R1, R2, R3 e R4), em série, na Fase III.

AT: alcalinidade total; AP: alcalinidade parcial; AVT: ácidos voláteis totais; PEM: produção específica de metano; PVM: produção volumétrica de metano; DQO_{total}: demanda química de oxigênio total; N-am.: Nitrogênio amoniacal.

Pode-se concluir que a diminuição da COV causada pelo processo Fenton não afetou a produção de metano e melhorou a eficiência de remoção de DQO_{total} do sistema. SCHMIDT *et al.*, (2014) observaram que o Fe não afeta apenas as arqueias metanogênicas, mas também estimula o crescimento de bactérias capazes de oxidar propionato.

6. CONCLUSÕES

A utilização dos RAHLF em série (R1, R2, R3 e R4), contribuíram para a estabilidade do sistema, sendo possível obter produções volumétricas de metano de até $0,53 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ com concentrações de metano de até 70%.

A aplicação da reação Fenton no efluente recirculado (Fases II e III) melhorou a biodegradabilidade do efluente, permitindo o aumento da remoção de DQO total e dissolvida, o decréscimo na concentração de AVT, melhoria das condições nutricionais e principalmente em virtude do aumento da concentração de Fe.

A recirculação do efluente submetido ao processo Fenton com o lodo químico gerado na reação (Fase II), provocou o aumento nos sólidos fixos do lodo, o que provocou incrustações e entupimentos nos equipamentos. Portanto sugere-se a remoção do lodo químico produzido na reação de Fenton antes da recirculação aos reatores anaeróbios, embora se tenha de buscar uma alternativa para a sua destinação.

REFERÊNCIAS

APHA-AWWA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (21st ed.), American Public Health Association, Washington, DC (2005).

ALCALÁ-DELGADO, Ana Gabriela; LUGO-LUGO, Violeta; LINARES-HERNÁNDEZ, Ivonne; MARTÍNEZ-MIRANDA, Verónica; FUENTES-RIVAS, Rosa María; UREÑA-NUÑEZ, Fernando. Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 22, no. December 2017, p. 1–12, 2018. DOI 10.1016/j.jwpe.2018.01.001. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.001>.

ALVES, A. C. F. **Investigação do comportamento da digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais utilizando lixiviado de aterro sanitário como alcalinizante**. 2021. 144 f. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2021.

ARAUJO, Daniele Medeiros de. **Digestão anaeróbia de vinhaça em reatores uasb termofílicos, em série, com adição de Fe, Ni e Co**. 2017. 51 f. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2017.

ARIMI, Milton M.; ZHANG, Yongjun; GÖTZ, Gesine; KIRIAMITI, Kirimi; GEISSEN, Sven Uwe. Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies. **International Biodeterioration and Biodegradation**, vol. 87, p. 34–43, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.11.002>.

ARIUNBAATAR, Javkhlan; SCOTTO DI PERTA, Ester; PANICO, Antonio; FRUNZO, Luigi; ESPOSITO, Giovanni; LENS, Piet N.L.; PIROZZI, Francesco. Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste. **Waste Management**, vol. 38, no. 1, p. 388–398, 2015. DOI 10.1016/j.wasman.2014.12.001. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.001>.

BARBOSA AMORIM, Ariuska Karla; ZAIAT, Marcelo; FORESTI, Eugenio. Performance and stability of an anaerobic fixed bed reactor subjected to progressive increasing concentrations of influent organic matter and organic shock loads. **Journal of Environmental Management**, vol. 76, no. 4, p. 319–325, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.02.010>.

BARRERA, Ernesto L.; ROSA, Elena; SPANJERS, Henri; ROMERO, Osvaldo; DE MEESTER, Steven; DEWULF, Jo. A comparative assessment of anaerobic digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment: Life cycle assessment and exergy analysis. **Journal of Cleaner Production**, vol. 113, p. 459–471, 2016. DOI 10.1016/j.jclepro.2015.11.095. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.095>.

BARROS, V. G. De. **Produção de metano de vinhaça com suplementação de torta de filtro em reatores UASB em série, mesofílicos e termofílicos: desempenho do processo e diversidade microbiana**. 2017. 162 f. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2017.

BARROS, Valciney Gomes de; DUDA, Rose Maria; OLIVEIRA, Roberto Alves de. Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. **Brazilian Journal of Microbiology**, vol. 47, no. 3, p. 628–639, 2016. DOI 10.1016/j.bjm.2016.04.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjm.2016.04.021>.

BARROS, Valciney Gomes de; DUDA, Rose Maria; VANTINI, Juliana da Silva; OMORI, Wellington Pine; FERRO, Maria Inês Tiraboschi; OLIVEIRA, Roberto Alves de. Improved methane production from sugarcane vinasse with filter cake in thermophilic UASB reactors, with predominance of *Methanothermobacter* and *Methanosarcina* archaea and *Thermotogae* bacteria. **Bioresource Technology**, vol. 244, no. May, p. 371–381, 2017. DOI 10.1016/j.biortech.2017.07.106. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.106>.

BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel F.Pupo. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-Solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 187, no. 1, p. 33–39, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.09.009>.

BEHROUZEH, Maryam; MEHDI, Mohammad; DANESH, Elnaz. Application of Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Photo-Electro-Fenton processes for the treatment of DMSO and DMAC wastewaters. **Arabian Journal of Chemistry**, , p. 20, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104229>.

BOTELLO-SUÁREZ, Wilmar Alirio. **High-rate Anaerobic Reactors Treating Coffee Processing Wastewater At Different OLR And Post-Treatments: Effect on Methane Production, Effluent Quality and Microbial Populations**. 2018. 162 f. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2018.

BOTELLO SUÁREZ, Wilmar Alirio; DA SILVA VANTINI, Juliana; DUDA, Rose Maria; GIACHETTO, Poliana Fernanda; CINTRA, Leandro Carrijo; TIRABOSCHI FERRO, Maria Inês; DE OLIVEIRA, Roberto Alves. Predominance of syntrophic bacteria, *Methanosaeta* and *Methanoculleus* in a two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor treating coffee processing wastewater at high organic loading rate. **Bioresource Technology**, vol. 268, no. July, p. 158–168, 2018. DOI 10.1016/j.biortech.2018.06.091. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.091>.

CABRERA-DÍAZ, A.; PEREDA-REYES, I.; OLIVA-MERENCIO, D.; LEBRERO, R.; ZAIAT, M. Anaerobic Digestion of Sugarcane Vinasse Through a Methanogenic UASB Reactor Followed by a Packed Bed Reactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, vol. 183, no. 4, p. 1127–1145, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2488-2>.

CETESB. **Norma P4.231: Stillage - Criteria and procedures for agricultural soil application**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. [S. l.: s. n.], 2015.

CHEN, Ye; CHENG, Jay J.; CREAMER, Kurt S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, vol. 99, no. 10, p. 4044–4064, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Anaerobic Reactors**. [S. l.: s. n.], 2015. vol. 6, .
<https://doi.org/10.2166/9781780402116>.

CHRISTOFOLETTI, Cintya Aparecida; ESCHER, Janaína Pedro; CORREIA, Jorge Evangelista; MARINHO, Julia Fernanda Urbano; FONTANETTI, Carmem Silvia. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, vol. 33, no. 12, p. 2752–2761, 2013. DOI 10.1016/j.wasman.2013.09.005. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.005>.

CORTES-RODRÍGUEZ, Edgar Fernando; FUKUSHIMA, Nilton Asao; PALACIOS-BERECHE, Reynaldo; ENSINAS, Adriano V.; NEBRA, Silvia A. Vinasse concentration and juice evaporation system integrated to the conventional ethanol production process from sugarcane – Heat integration and impacts in cogeneration system. **Renewable Energy**, vol. 115, p. 474–488, 2018. DOI 10.1016/j.renene.2017.08.036. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.036>.

DA SILVA, Josiel José; DA SILVA, Bianca Ferreira; ZANONI, Maria Valnice Boldrin; STRADIOTTO, Nelson Ramos. Sample preparation and antibiotic quantification in vinasse generated from sugarcane ethanol fuel production. **Journal of Chromatography A**, vol. 1666, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462833>.

DE OLIVEIRA, Bruna Gonçalves; CARVALHO, João Luís Nunes; CERRI, Carlos Eduardo Pellegrino; CERRI, Carlos Clemente; FEIGL, Brigitte Josefine. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma**, vol. 200–201, p. 77–84, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.02.005>.

DECRETO Nº 11.003. **DECRETO Nº 11.003, DE 21 DE MARÇO DE 2022 - DOU - Imprensa Nacional**. Brasil: [s. n.], 2022.

DEMIREL, B.; SCHERER, P. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. **Biomass and Bioenergy**, vol. 35, no. 3, p. 992–998, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.022>.

DJALMA NUNES FERRAZ JÚNIOR, Antônio; KOYAMA, Mirian H.; DE ARAÚJO JÚNIOR, Moacir M.; ZAIAT, Marcelo. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy**, vol. 89, p. 245–252, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.064>.

DOMINGUEZ, Carmen M.; OTURAN, Nihal; ROMERO, Arturo; SANTOS, Aurora; OTURAN, Mehmet A. Optimization of electro-Fenton process for effective degradation of organochlorine pesticide lindane. **Catalysis Today**, vol. 313, no. August 2017, p. 196–202, 2018. DOI 10.1016/j.cattod.2017.10.028. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.028>.

DOS SANTOS, A.C.; DE OLIVEIRA, R.A. Swine waste water treatment in horizontal anaerobic reactor followed by aerobic sequencing batch reactor. **Engenharia Agrícola**, vol. 31, no. 4, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162011000400016>.

DUDA, Rose Maria; DA SILVA VANTINI, Juliana; MARTINS, Larissa Scattolin; DE

MELLO VARANI, Alessandro; LEMOS, Manoel Victor Franco; FERRO, Maria Inês Tiraboschi; DE OLIVEIRA, Roberto Alves. A balanced microbiota efficiently produces methane in a novel high-rate horizontal anaerobic reactor for the treatment of swine wastewater. **Bioresource Technology**, vol. 197, p. 152–160, 2015. DOI 10.1016/j.biortech.2015.08.004. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.004>.

ESPAÑA-GAMBOA, Elda I.; MIJANGOS-CORTÉS, Javier O.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, Galdy; MALDONADO, Jorge A. Domínguez; ALZATE-GAVIRIA, Liliana M. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for Biofuels**, vol. 5, p. 1–9, 2012. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-82>.

FEKI, Emna; BATTIMELLI, Audrey; SAYADI, Sami; DHOUIB, Abdelhafidh; KHOUFI, Sonia. High-rate anaerobic digestion of waste activated sludge by integration of electro-Fenton process. **Molecules**, vol. 25, no. 3, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25030626>.

FUESS, Lucas Tadeu; GARCIA, Marcelo Loureiro. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, vol. 145, p. 210–229, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.003>.

FUESS, Lucas Tadeu; GARCIA, Marcelo Loureiro; ZAIAT, Marcelo. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. **Science of the Total Environment**, vol. 634, p. 29–40, 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.03.326. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.326>.

FUESS, Lucas Tadeu; KIYUNA, Luma Sayuri Mazine; FERRAZ, Antônio Djalma Nunes; PERSINOTI, Gabriela Felix; SQUINA, Fabio Marcio; GARCIA, Marcelo Loureiro; ZAIAT, Marcelo. Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. **Applied Energy**, vol. 189, p. 480–491, 2017. DOI 10.1016/j.apenergy.2016.12.071. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.071>.

GALAVOTI, Ricardo Camilo. Efeitos Das Relações Dqo / So 4-2 E Das Variações Progressivas Da Concentração De Sulfatos No Desempenho De Reator Anaeróbio Leito Fixo (Rahlf) Horizontal De. **Universidade De São Paulo Escola De Engenharia De São Carlos**, 2003. .

GANIYU, Soliu O.; ZHOU, Minghua; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 235, no. December 2017, p. 103–129, 2018. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.04.044. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>.

GUERREIRO, Lígia F.; RODRIGUES, Carmen S.D.; DUDA, Rose M.; DE OLIVEIRA,

Roberto A.; BOAVENTURA, Rui A.R.; MADEIRA, Luis M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. **Journal of Environmental Management**, vol. 181, p. 237–248, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.027>.

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**, vol. 64, no. 2, p. 320–325, 2011. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.633>.

HAN, Yongtao; HUANG, Baoyong; LIU, Shaowen; ZOU, Nan; YANG, Juan; ZHONG, Zezhi; ZHANG, Xuesong; SONG, Le; QIN, Yuhong; PAN, Canping. Residue levels of five grain-storage-use insecticides during the production process of sorghum distilled spirits. **Food Chemistry**, vol. 206, p. 12–17, 2016. DOI 10.1016/j.foodchem.2016.03.035. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.035>.

JANKE, Leandro; LEITE, Athaydes F.; BATISTA, Karla; SILVA, Witan; NIKOLAUSZ, Marcell; NELLES, Michael; STINNER, Walter. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. **Bioresource Technology**, vol. 217, p. 10–20, 2016. DOI 10.1016/j.biortech.2016.01.110. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.110>.

JUNIOR, Aureo Evangeista Santana. **Produção De Metano a Partir De Vinhaça E Melaço Em Reatores UASB Termofílicos , em dois estágios**. 2013. 84 f. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2013.

KOSTER, I. W.; LETTINGA, G. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. **Agricultural Wastes**, vol. 9, no. 3, p. 205–216, 1984. [https://doi.org/10.1016/0141-4607\(84\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0141-4607(84)90080-5).

KYTHREOTOU, Nicoletta; TASSOU, Savvas A.; FLORIDES, Georgios. An assessment of the biomass potential of Cyprus for energy production. **Energy**, vol. 47, no. 1, p. 253–261, 2012. DOI 10.1016/j.energy.2012.09.023. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.023>.

L. E. RIPLEY, W. C. BOYLE, J. C. Converse. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, vol. 58, no. 5, p. 406–411, 1986. .

LI, Yue; CHEN, Yinguang; WU, Jiang. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. **Applied Energy**, vol. 240, no. January, p. 120–137, 2019. DOI 10.1016/j.apenergy.2019.01.243. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243>.

LOPES, Jaciene Arantes; KONISHI, Ingrid Caetano de Souza Ferreira; PESCUOMO, Letícia de Oliveira Borges. Aplicação Das Ferramentas Da Qualidade Na Solução De Problemas No Processo Produtivo De Uma Empresa Abc- Estudo De Caso. **Revista Científica Hermes - FIPEN**, vol. 18, p. 17, 2019.

<https://doi.org/10.21710/rch.v22i0.442>.

LYRA, Marília R.C.C.; ROLIM, Mário M.; SILVA, José 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**, vol. 7, no. 3, p. 525–532, 2003. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662003000300020>.

MA, Jingxing; MUNGONI, Lucy Jubeki; VERSTRAETE, Willy; CARBALLA, Marta. Maximum removal rate of propionic acid as a sole carbon source in UASB reactors and the importance of the macro- and micro-nutrients stimulation. **Bioresource Technology**, vol. 100, no. 14, p. 3477–3482, 2009. DOI 10.1016/j.biortech.2009.02.060. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.060>.

MA, Liang; ZHOU, Minghua; REN, Gengbo; YANG, Weilu; LIANG, Liang. A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation. **Electrochimica Acta**, vol. 200, p. 222–230, 2016. DOI 10.1016/j.electacta.2016.03.181. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.181>.

MACHADO, Pedro G.; CUNHA, Marcelo; WALTER, Arnaldo; FAAIJ, André; GUILHOTO, Joaquim J.M. The potential of a bioeconomy to reduce Brazilian GHG emissions towards 2030: a CGE-based life cycle analysis. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, vol. 14, no. 2, p. 265–285, 2020. <https://doi.org/10.1002/bbb.2064>.

MADALENO, Leonardo Lucas; BARROS, Valciney Gomes de; KESSERLING, Mayara Aparecida; TEIXEIRA, Josiene Rocha; DUDA, Rose Maria; OLIVEIRA, Roberto Alves de. The recycling of biodigested vinasse in an upflow anaerobic sludge blanket reactor is a feasible approach for the conservation of freshwater in the biofuel ethanol industry. **Journal of Cleaner Production**, vol. 262, p. 121196, 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.121196. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121196>.

MARTÍNEZ-PACHÓN, Diana; ECHEVERRY-GALLEGÓ, Rodrigo A.; SERNA-GALVIS, Efraím A.; VILLARREAL, José Miguel; BOTERO-COY, Ana María; HERNÁNDEZ, Félix; TORRES-PALMA, Ricardo A.; MONCAYO-LASSO, Alejandro. Treatment of wastewater effluents from Bogotá – Colombia by the photo-electro-Fenton process: Elimination of bacteria and pharmaceutical. **Science of the Total Environment**, vol. 772, p. 144890, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.144890. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144890>.

MAZARELI, Raissa Cristina da Silva; DUDA, Rose Maria; LEITE, Valderi Duarte; OLIVEIRA, Roberto Alves de. Anaerobic co-digestion of vegetable waste and swine wastewater in high-rate horizontal reactors with fixed bed. **Waste Management**, vol. 52, no. 2016, p. 112–121, 2016. DOI 10.1016/j.wasman.2016.03.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.021>.

MCCARTY, PERRY L. Anaerobic Waste Treatment Fundamentals - part one - Chemistry and Microbiology. **Public Works**, vol. 95, no. 9, p. 107–112, 1964. .

MENG, Xingyao; YUAN, Xufeng; REN, Jiwei; WANG, Xiaofen; ZHU, Wanbin; CUI,

Zongjun. Methane production and characteristics of the microbial community in a two-stage fixed-bed anaerobic reactor using molasses. **Bioresource Technology**, vol. 241, p. 1050–1059, 2017. DOI 10.1016/j.biortech.2017.05.181. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.181>.

MIKLOS, David B.; REMY, Christian; JEKEL, Martin; LINDEN, Karl G.; DREWES, Jörg E.; HÜBNER, Uwe. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, vol. 139, p. 118–131, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

MORAES, Bruna S.; ZAIAT, Marcelo; BONOMI, Antonio. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 44, p. 888–903, 2015. DOI 10.1016/j.rser.2015.01.023. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>.

NUNES FERRAZ JUNIOR, Antônio Djalma; ETCHEBEHERE, Claudia; PERECIN, Danilo; TEIXEIRA, Suani; WOODS, Jeremy. Advancing anaerobic digestion of sugarcane vinasse: Current development, struggles and future trends on production and end-uses of biogas in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 157, no. May 2021, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112045>.

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

ORTEGÓN, Gloria Páez; ARBOLEDA, Fernando Muñoz; CANDELA, Lucila; TAMOH, Karim; VALDES-ABELLAN, Javier. Vinasse application to sugar cane fields. Effect on the unsaturated zone and groundwater at Valle del Cauca (Colombia). **Science of the Total Environment**, vol. 539, p. 410–419, 2016. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.08.153. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.153>.

PAP, Bernadett; GYÖRKEI, Ádám; BOBOESCU, Iulian Zoltan; NAGY, Ildikó K.; BÍRÓ, Tibor; KONDOROSI, Éva; MARÓTI, Gergely. Temperature-dependent transformation of biogas-producing microbial communities points to the increased importance of hydrogenotrophic methanogenesis under thermophilic operation. **Bioresource Technology**, vol. 177, p. 375–380, 2015. DOI 10.1016/j.biortech.2014.11.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.021>.

PARSAEE, Mostafa; KIANI DEH KIANI, Mostafa; KARIMI, Keikhosro. A review of biogas production from sugarcane vinasse. **Biomass and Bioenergy**, vol. 122, no. January, p. 117–125, 2019. DOI 10.1016/j.biombioe.2019.01.034. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.034>.

PAZUCH, Felix Augusto; NOGUEIRA, Carlos Eduardo Camargo; SOUZA, Samuel Nelson Melegari; MICUANSKI, Viviane Cavaler; FRIEDRICH, Leandro; LENZ, Anderson Miguel. Economic evaluation of the replacement of sugar cane bagasse by vinasse, as a source of energy in a power plant in the state of Paraná, Brazil.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 76, no. December 2015, p. 34–42, 2017. DOI 10.1016/j.rser.2017.03.047. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.047>.

RABII, Anahita; ALDIN, Saad; DAHMAN, Yaser; ELBESHBISHY, Elsayed. A review on anaerobic co-digestion with a focus on the microbial populations and the effect of multi-stage digester configuration. **Energies**, vol. 12, no. 6, 2019. <https://doi.org/10.3390/en12061106>.

RAMOS, Lucas Rodrigues; LOVATO, Giovanna; RODRIGUES, José Alberto Domingues; SILVA, Edson Luiz. Anaerobic digestion of vinasse in fluidized bed reactors: Process robustness between two-stage thermophilic-thermophilic and thermophilic-mesophilic systems. **Journal of Cleaner Production**, vol. 314, no. June, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128066>.

RIZVI, Hina; AHMAD, Nasir; ABBAS, Farhat; BUKHARI, Iftikhar Hussain; YASAR, Abdullah; ALI, Shafaqat; YASMEEN, Tahira; RIAZ, Muhammad. Start-up of UASB reactors treating municipal wastewater and effect of temperature/sludge age and hydraulic retention time (HRT) on its performance. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 8, no. 6, p. 780–786, 2015. DOI 10.1016/j.arabjc.2013.12.016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.016>.

RODRIGUES, C.S.D.; NETO, A.R.; DUDA, R.M.; DE OLIVEIRA, R.A.; BOAVENTURA, R.A.R.; MADEIRA, L.M. Combination of chemical coagulation, photo-Fenton oxidation and biodegradation for the treatment of vinasse from sugar cane ethanol distillery. **Journal of Cleaner Production**, vol. 142, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.104>.

SANTANA; OLIVEIRA, R. A. Desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, vol. 25, no. 3, p. 817–830, 2005. .

SANTANA JUNIOR, Aureo Evangelista. **Vinhaça em reatores anaeróbios horizontais de alta taxa , em série: efeito do aumento gradual das cargas orgânicas volumétricas na produção de biogás e nas populações microbianas**. 2018. 92 f. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2018.

SANTANA JUNIOR, Aureo Evangelista; DUDA, Rose Maria; DE OLIVEIRA, Roberto Alves. Improving the energy balance of the industry of ethanol with methane production from vinasse and molasses in two-stage anaerobic reactors. **Journal of Cleaner Production**, vol. 238, p. 117577, 2019. DOI 10.1016/j.jclepro.2019.07.052. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.052>.

SARTI, Arnaldo; SILVA, Ariovaldo J.; ZAIAT, Marcelo; FORESTI, Eugenio. The treatment of sulfate-rich wastewater using an anaerobic sequencing batch biofilm pilot-scale reactor. **Desalination**, vol. 249, no. 1, p. 241–246, 2009. DOI 10.1016/j.desal.2008.08.017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.08.017>.

SCHMIDT, Thomas; MCCABE, Bernadette K.; HARRIS, Peter W.; LEE, Seonmi.

Effect of trace element addition and increasing organic loading rates on the anaerobic digestion of cattle slaughterhouse wastewater. **Bioresource Technology**, vol. 264, no. March, p. 51–57, 2018. DOI 10.1016/j.biortech.2018.05.050. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.050>.

SCHMIDT, Thomas; NELLES, Michael; SCHOLWIN, Frank; PRÖTER, Jürgen. Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage - Optimization of metal dosing. **Bioresource Technology**, vol. 168, p. 80–85, 2014. DOI 10.1016/j.biortech.2014.02.124. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.124>.

SILVA, A. F.R.; BRASIL, Y. L.; KOCH, K.; AMARAL, M. C.S. Resource recovery from sugarcane vinasse by anaerobic digestion – A review. **Journal of Environmental Management**, vol. 295, no. April, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113137>.

SILVA, Aletéia P. M. da; BONO, José A. M.; PEREIRA, Francisco de A. R. Aplicação de vinhaça na cultura da cana-de-açúcar: Efeito no solo e na produtividade de colmos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, vol. 18, no. 1, p. 38–43, 2014. <https://doi.org/10.1590/s1415-43662014000100006>.

SINGH, R. P.; KUMAR, Surendra; OJHA, C. S.P. Nutrient requirement for UASB process: A review. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 3, no. 1, p. 35–54, 1999. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(98\)00043-6](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(98)00043-6).

SMAOUI, Yosr; MLAIK, Najwa; BOUZID, Jalel; SAYADI, Sami. Improvement of anaerobic digestion of landfill leachate by using coagulation-flocculation, Fenton's oxidation and air stripping pretreatments. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, vol. 37, no. 3, p. 1041–1049, 2018. <https://doi.org/10.1002/ep.12781>.

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

TAKASHIMA, Masanobu; SHIMADA, Kohji; SPEECE, Richard E. Minimum Requirements for Trace Metals (Iron, Nickel, Cobalt, and Zinc) in Thermophilic and Mesophilic Methane Fermentation from Glucose. **Water Environment Research**, vol. 83, no. 4, p. 339–346, 2011. <https://doi.org/10.2175/106143010x12780288628895>.

TENA, Miriam; PEREZ, Montserrat; SOLERA, Rosario. Effect of hydraulic retention time on the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion system from sewage sludge and wine vinasse: Microbial and kinetic evaluation. **Fuel**, vol. 296, no. December 2020, p. 120674, 2021. DOI 10.1016/j.fuel.2021.120674. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120674>.

União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Disponível em: <https://unica.com.br>, acesso em: 27 ago. 2022.

VACCARI, G.; TAMBURINI, E.; SGUALDINO, G.; URBANIEC, K.; KLEMEŠ, J. Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions. **Journal of Cleaner Production**, vol. 13, no. 5, p. 499–507, Apr. 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.09.008>.

VAN HAANDEL, Adrianus; DE VRIEZE, Jo; VERSTRAETE, Willy; DOS SANTOS, Vagner S. Methanosaeta dominate acetoclastic methanogenesis during high-rate methane production in anaerobic reactors treating distillery wastewaters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, vol. 89, no. 11, p. 1751–1759, 2014. <https://doi.org/10.1002/jctb.4255>.

VIANA, Anderson Bezerra. **Tratamento Anaeróbio de Vinhaça em Reator UASB Operado em Temperatura na Faixa Termofílica (55°C) e Submetido Ao Aumento Progressivo de Carga Orgânica**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, , p. 102, 2006. .

VILLA-MONTOYA, A. C.; FERRO, M. I.T.; DE OLIVEIRA, R. A. Removal of phenols and methane production with coffee processing wastewater supplemented with phosphorous. **International Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 14, no. 1, p. 61–74, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1124-y>.

WANG, Shiwei; MA, Fang; MA, Weiwei; WANG, Ping; ZHAO, Guang; LU, Xiaofei. Influence of Temperature on Biogas Production Efficiency and Microbial Community in a Two-Phase Anaerobic Digestion System. **Water**, vol. 11, no. 1, p. 133, Jan. 2019. <https://doi.org/10.3390/w11010133>.

WATTHIER, Elisangela; ANDREANI, Cristiane L.; TORRES, Douglas G.B.; KUCZMAN, Osvaldo; TAVARES, Maria H.F.; LOPES, Deize D.; GOMES, Simone D. Cassava Wastewater Treatment in Fixed-Bed Reactors: Organic Matter Removal and Biogas Production. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, vol. 3, no. March, p. 1–8, 2019. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2019.00006>.

WILKIE, Ann C.; RIEDESEL, Kelly J.; OWENS, John M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, vol. 19, no. 2, p. 63–102, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00017-9).

ZHAO, H. W.; VIRARAGHAVAN, T. Analysis of the performance of an anaerobic digestion system at the Regina wastewater treatment plant. **Bioresource Technology**, vol. 95, no. 3, p. 301–307, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.023>.

ZUO, Zhuang; WU, Shubiao; ZHANG, Wanqin; DONG, Renjie. Effects of organic loading rate and effluent recirculation on the performance of two-stage anaerobic digestion of vegetable waste. **Bioresource Technology**, vol. 146, p. 556–561, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.128>.