

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

**CONVERSÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA E MELAÇO EM
REATORES UASB INOCULADOS COM LODO GRANULADO**

Valciney Gomes de Barros

Tecnólogo em Biocombustíveis

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

2013

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

**CONVERSÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA E MELAÇO EM
REATORES UASB INOCULADOS COM LODO GRANULADO**

Valciney Gomes de Barros

Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira

Coorientadora: Profa. Dra. Rose Maria Duda

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

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

2013

B277c Barros, Valciney Gomes de
Conversão anaeróbia de vinhaça e melaço em reatores UASB
inoculados com lodo granulado / Valciney Gomes de Barros. --
Jaboticabal, 2013
x, 69 p. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2013
Orientador: Roberto Alves de Oliveira
Coorientadora: Rose Maria Duda
Banca examinadora: Eduardo Cleto Pires, Valéria Del Nery
Bibliografia

1. Tratamento anaeróbio mesofílico. 2. Metano. 3. Carga orgânica
volumétrica. 4. Biogás. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências
Agrárias e Veterinárias.

CDU 628.35

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



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE JABOTICABAL

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

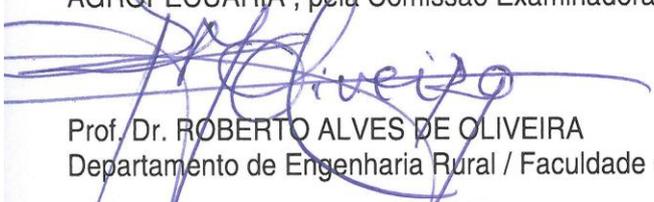
**TÍTULO: CONVERSÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA E MELAÇO EM REATORES UASB
INOCULADOS COM LODO GRANULADO**

AUTOR: VALCINEY GOMES DE BARROS

ORIENTADOR: Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. ROSE MARIA DUDA

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



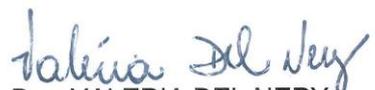
Prof. Dr. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

Departamento de Engenharia Rural / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal



Prof. Dr. EDUARDO CLETO PIRES

Universidade de São Paulo / São Carlos/SP



Profa. Dra. VALERIA DEL NERY

Pós-doutoranda / Universidade de São Paulo / São Carlos/SP

Data da realização: 30 de julho de 2013.

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

VALCINEY GOMES DE BARROS – Filho de José Pereira de Barros e Ana Gomes de Barros, nascido em Botumirim, no Estado de Minas Gerais, no dia 26 de agosto de 1985. Graduado em Tecnologia em Biocombustíveis pela Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) – SP, em dezembro de 2010. Em agosto de 2011 iniciou o curso de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária, em nível de Mestrado, na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, da Universidade Estadual Paulista - UNESP, situada em Jaboticabal – SP.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

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

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

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

*Aos Professores Dr. Eduardo Cleto Pires e Dra. Valéria Del Nery pela nobre participação na Banca de Defesa, disponibilidade e grandiosas contribuições a este estudo. Foi uma honra recebê-los.

*Aos Professores Dr. Leonardo Lucas Madaleno e Dr. Ely Nahas pelas valiosas contribuições a este estudo, pela participação no Exame Geral de Qualificação, e imensa atenção dispensada.

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

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

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

*À todos os amigos das disciplinas cursadas do programa de pós-graduação, pela boa convivência, conversas e conselhos nos corredores, e pelo aprendizado durante estes dois anos.

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

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

*Aos queridos amigos de laboratório: Isabela, Alexandre, Juliana, Gilvania, Cíntia, Cristiane, Sônia, Sílvia, Bárbara, Alex, Laura, Lívia, Joseli, Paulo, Raissa, Eduardo, Alejandra e Luana (me ajudou bastante durante a realização do seu estágio). Sentirei muita saudade de vocês!

*Aos Professores e amigos da Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) –SP, em especial à 1ª Turma de 2010 da qual tive o imenso prazer de fazer parte. À Professora Rita de Cássia Vieira Macri, pela amizade e por todas as situações compartilhadas em todos esses anos.

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

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

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

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

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL.....	3
2.1 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Produção de etanol	4
3.2 Vinhaça de cana-de-açúcar	6
3.3 Impacto do setor sucroalcooleiro	7
3.4 Evolução da regulamentação sobre a disposição da vinhaça.....	8
3.5 Alternativas tecnológicas para a destinação da vinhaça.....	9
3.6 O melaço de cana-de-açúcar	9
3.7 Digestão anaeróbia	11
3.8 Digestão anaeróbia da vinhaça.....	12
3.9 Análise Comparativa entre Tratamento Termofílico e Mesofílico	14
4. MATERIAS E MÉTODOS	17
4.1 Local	17
4.1.1 Instalações experimentais.....	17
4.1.2 Lodo de inóculo.....	19
4.1.3 Afluente dos reatores.	19
4.2 Partida e descrição da operação e acompanhamento do sistema de tratamento.....	19
4.2.1 Carga orgânica volumétrica (COV)	19
4.2.2 Tempo de detenção hidráulica (TDH).....	20
4.2.3 Adição de nutrientes	20
4.2.4 Controle do pH da vinhaça	22
4.3 Exames físicos e determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos nos afluentes, efluentes, lodo e biogás.....	22
4.3.1 Temperatura do ar	22
4.3.2 pH e alcalinidades.....	23
4.3.3 Ácidos voláteis totais (AVT)	24
4.3.4 Demanda química de oxigênio (DQO).....	24
4.3.5 Produção de biogás	24
4.3.6 Composição do biogás	25

4.3.6.1 Equipamentos.....	25
4.3.6.2 Condições de análise.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 Temperatura.....	26
5.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	27
5.2.1 DQO dos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2).....	27
5.2.2 Eficiência de remoção de DQO nos reatores UASB (R1 e R2).	34
5.3 Sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)	37
5.4 pH, alcalinidade e ácidos voláteis.	42
5.5 Produção e composição de biogás	51
5.6 Sólidos totais e voláteis no lodo dos reatores UASB, R1 e R2.	55
5.7 Teores de N e P nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)	59
5.8 Teores de macro e micronutrientes nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)	61
6. CONCLUSÃO	64
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	65

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol na indústria sucroenergética.....4
- FIGURA 2. Processo de conversão intracelular e principais consórcios microbianos nos sistemas anaeróbio.12
- FIGURA 3. Representação esquemática do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios UASB (R1 e R2).18
- FIGURA 4. Foto do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios UASB (R1 e R2).18
- FIGURA 5. Diagrama esquemático com as condições operacionais de: obtenção do afluente; carga orgânica volumétrica (COV), em $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, e controle de pH nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça, durante a safra de 2012 e com a utilização do melaço de cana-de-açúcar no período da entressafra e a retomada com a vinhaça no início da safra de 2013.....21
- FIGURA 6. Valores das temperaturas máximas, médias e mínimas do ar observadas na Estação Agroclimatológica, durante o período de utilização da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço na entressafra, nos reatores UASB, R1 e R2.27
- FIGURA 7. Valores de carga orgânica volumétrica (COV) aplicada nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.30
- FIGURA 8. Valores de $\text{DQO}_{\text{total}}$ no afluente e efluentes do reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.31
- FIGURA 9. Valores de DQO_{diss} no afluente e efluentes do reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.32
- FIGURA 10. Valores de DQO_{oss} no afluente e efluentes do reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.33
- FIGURA 11. Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio total ($\text{DQO}_{\text{total}}$) nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.36

- FIGURA 12. Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO_{diss}) nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.36
- FIGURA 13. Concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizada no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.....40
- FIGURA 14. Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizada no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.....41
- FIGURA 15. Valor de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.45
- FIGURA 16. Concentrações de alcalinidade total (AT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e melaço no período de entressafra de 2012/2013.46
- FIGURA 17. Concentrações da alcalinidade intermediária (AI) no tratamento da vinhaça dos reatores UASB (R1 e R2) nos afluentes e efluentes durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.47
- FIGURA 18. Concentração de alcalinidade parcial (AP) nos afluentes e efluentes no tratamento da vinhaça dos reatores UASB (R1 e R2) durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.48
- FIGURA 19. Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) nos afluentes e efluentes no tratamento da vinhaça no reator UASB (R1 e R2) durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.50
- FIGURA 20. Concentração em Porcentagem de metano no biogás do tratamento anaeróbio da vinhaça e do melaço dos reatores UASB (R1 e R2) durante o período de tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.52

FIGURA 21. Produção volumétrica de metano durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) durante o período de tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.53

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Características da vinhaça resultante de mostos de melaço, de caldo de cana e de mostos mistos.....	6
TABELA 2. Composição do melaço de cana de açúcar.....	10
TABELA 3. Características do tratamento anaeróbio da vinhaça com utilização de reatores UASB.	16
TABELA 4. Exames e determinações, freqüência e fontes das metodologias utilizadas.	23
TABELA 5. Valores médios mensais e coeficientes de variação (c.v. em %) da temperatura diária do ar máxima, média e mínima durante a operação dos reatores (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço.....	26
TABELA 6. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQOtotal, DQOdiss e DQOss do afluente e efluentes, para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação dos reatores UASB, R1, no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço.no período de entressafra de 2012.	28
TABELA 7. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQOtotal, DQOdiss e DQOss do afluente e efluentes, para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do reatores UASB R2 durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço.no período de entressafra de 2012/2013.	29
TABELA 8. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das eficiências de remoção (em %) da DQOtotal, DQOdiss e DQOss dos afluente e efluentes obtidos durante a operação dos reatores UASB (R1) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.	35
TABELA 9. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das eficiências de remoção (em %) da DQOtotal, DQOdiss e DQOss dos afluente e efluentes obtidos durante a operação dos reatores UASB (R2), no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2013.	35
TABELA 10. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF), do reator UASB, R1, tratando vinhaça, durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melaço no período de entressafra de 2012/2013.	38

- TABELA 11. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF), do reator UASB, R2, tratando vinhaça, durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melaço no período de entressafra de 2012/2013.39
- TABELA 12. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) do afluente e efluentes do R1 e a relação AI:AP nos efluente do R1 obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.43
- TABELA 13. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) do afluente e efluentes do R2 e a relação AI:AP nos efluente do R2, obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.44
- TABELA 14. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %), das produções volumétrica e específica de metano e de DQOtotal removida convertida em metano, durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça da safra 2012, e início da safra 2013, do melaço na entressafra 2012/ 2013.54
- TABELA 15. Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB R1 (figura 2), tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melaço no período de entressafra de 2012.56
- TABELA. 16. Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB R1 (figura 2), tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV) durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melaço no período de entressafra de 2012.57
- TABELA 17. Valores médios e coeficientes de variação (c.v em %) da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB, R1 e das taxas de carregamento no lodo (TCL) durante o tratamento da vinhaça safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.58

- TABELA 18. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB, R2 e das taxas de carregamento no lodo (TCL) durante o tratamento da vinhaça safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.58
- TABELA 19. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiência de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK) e do fósforo total (P-total), do reator UASB R1, obtidos durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.60
- TABELA 20. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiência de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK) e de fósforo total (P-total), do reator UASB R1, obtidos durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.61
- TABELA 21. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Zn e Cu nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB R1, obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.62
- TABELA 22. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Zn e Cu nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB R2, obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.63

CONVERSÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA E MELAÇO EM REATORES UASB INOCULADOS COM LODO GRANULADO

RESUMO: Neste trabalho avaliou-se a conversão anaeróbia da vinhaça e melaço em metano, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), em dois reatores UASB (R1 e R2) com volumes de 40,5 e 21,5 L, na faixa de temperatura mesofílica. Os reatores UASB foram operados durante 350 dias, dos quais de 01 a 230 dias utilizou-se a vinhaça como afluente, de 231 a 308 dias o melaço de cana-de-açúcar e de 309 a 350 dias novamente a vinhaça. Os reatores foram operados com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2,8 e 1,8 d e COV de 0,2 a 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e R2, respectivamente. Durante os primeiros 230 dias de operação, com vinhaça da safra de 2012, a produção volumétrica de metano foi crescente com o aumento da COV, atingindo valores de até 0,8 L CH₄ (L d)⁻¹ no R1 e de 1,3 L CH₄ (L d)⁻¹ no R2. Após 140 dias de operação com a correção de pH do afluente com solução de NaOH, a produção específica de metano foi crescente no R1 de 0,133 a 0,181 L CH₄ (g DQO_{total} removida)⁻¹, e no R2, de 0,145 a 0,185 L CH₄ (g DQO_{total} removida)⁻¹. Os valores médios das eficiências de remoção de DQO_{total} variaram de 49 a 82%. As porcentagens da DQO removida convertida em metano foram de 48 a 58% no R1 e de 39 a 65 % no R2. A recirculação do efluente foi utilizada para a COV acima de 6 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e de 8 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R2 e permitiu a manutenção do pH do afluente do R1 e do R2 na faixa de 6,5 a 6,8, mas provocou a diminuição das conversões de DQO em metano no R2, de 53% para 42%, em virtude do aumento da fração de DQO de difícil degradação no afluente. Após 230 dias de operação, com o tratamento do melaço no período de entressafra, a produção volumétrica de metano nos reatores R1 e R2 diminuiu para 0,294 e 0,163 L CH₄ (L d)⁻¹, respectivamente. O metano produzido durante o tratamento anaeróbio pode ser utilizado como fonte de energia para o processo industrial e contribui para que a utilização da vinhaça ocorra de forma sustentável.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento anaeróbio mesofílico, metano, carga orgânica volumétrica, biogás.

ANAEROBIC CONVERSION OF VINASSE AND MOLASSES IN INOCULATED UASB REACTORS WITH GRANULAR SLUDGE

ABSTRACT: The purpose of this study was to evaluate the anaerobic conversion of vinasse in methane, increasing gradually the organic load rate (OLR) on two UASB reactors (R1 and R2), each with a volume of 40.5 and 21.5 L in mesophilic temperature range. The UASB reactors were operated for 350 days, of which 01-230 days used the vinasse as affluent, 231-308 days, the molasses cane sugar and 309-350 dias again stillage. The reactors were operated with a hydraulic retention time (HRT) of 2.8 and 1.8 and OLR of 0.2 to 11.5 g total COD (L d)⁻¹ in R1 and R2, respectively. During the first 230 days of operation, with vinasse from 2012 harvest, the volumetric methane production increased with the increase of OLR, reaching values of up to 0.8 L CH₄ (L d)⁻¹ in R1 and 1.3 L CH₄ (L d)⁻¹ in R2. After 140 days of operation with correcting the pH of the effluent with NaOH solution, the specific methane production in R1 was increased from 0.133 to 0.181 L CH₄ (g COD_{total} removed)⁻¹, and R2, 0.145 to 0.185 L CH₄ (g COD_{total} removed)⁻¹. The average values of totalCOD removal efficiencies ranged 49-82%. The percentages of removed COD converted to methane were between 48 and 58% in R1 and 39 to 65% in R2. The recirculation of the effluent was used for OLR above 6 g total COD (L d)⁻¹ in R1 and 8 g of totalCOD (L d)⁻¹ for R2 and allowed to maintain the pH of the effluent of R1 and R2 in the range from 6.5 to 6.8, but caused a decrease in methane conversion of COD in R2, 53% to 42% due to the increase of the fraction of COD influent degradation difficult. After 230 days of operation, with the treatment of molasses in the off-season, the volumetric methane production in the reactors R1 and R2 decreased to 0.294 and 0.163 L CH₄ (L d)⁻¹, respectively. The methane produced during the anaerobic treatment can be used as an energy source for the industrial process and contributes to the use of stillage from occurring in a sustainable way.

KEYWORDS: mesophilic anaerobic treatment, methane, organic load rate, biogas.

1. INTRODUÇÃO

O sistema agroindustrial da cana-de-açúcar é um dos mais antigos e está associado aos principais eventos históricos ocorridos no Brasil. O Brasil e a Índia são os maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar (LAIME *et al.*, 2011). A produção e o uso do etanol obtido da cana-de-açúcar no Brasil, desde 1975, constituem o mais importante programa de combustível comercial renovável implantado mundialmente. O interesse crescente na substituição de derivados de petróleo, a redução de emissões de gases poluentes e a mitigação do efeito estufa, tem contribuído para a utilização do etanol, que atualmente é o biocombustível mais utilizado no mundo (WANG *et al.*, 2012).

A produção da safra Brasileira 2012/2013 foi de 23.209 mil m³ de etanol (UNICA, 2013). A produção de etanol concentra-se principalmente na região Centro-Oeste e Sudeste com 91,0% do total produzido, principalmente nos estados de São Paulo (50,53%), Goiás (13,12%), Minas Gerais (8,34%), Mato Grosso (4,23%) e Mato Grosso do Sul (7,94%).

Entre os resíduos gerados nas destilarias de etanol, destaca-se a vinhaça, pelo volume gerado e o potencial poluidor. A quantidade de vinhaça produzida na destilaria depende do teor alcoólico obtido na fermentação do mosto, de modo que a proporção pode variar de 10 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol. A demanda química de oxigênio (DQO) pode variar de 15000 a 65000 mg L⁻¹ (VIANA, 2006)

No Brasil, a vinhaça é utilizada principalmente na fertirrigação da cana-de-açúcar nas áreas adjacentes às instalações industriais produtoras de etanol, em virtude da presença de matéria orgânica e nutrientes (VIANA, 2006), mas a aplicação de vinhaça de forma indiscriminada no solo pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas (SATYAWALY e BALAKRISHNAN, 2007).

Alternativamente, pode-se utilizar a digestão anaeróbia da vinhaça para estabilização da matéria orgânica e a produção do gás metano, que poder ser utilizado para a produção de energia nos diversos processos na destilaria de etanol, como a secagem de leveduras (KAPARAJU *et al.*, 2010). Durante a digestão anaeróbia da vinhaça, a maior parte da matéria orgânica é removida, restando no efluente os compostos orgânicos recalcitrantes e grande parte dos nutrientes

(WILKIE *et al.*, 2000).

A alta temperatura da vinhaça favorece a digestão anaeróbia termofílica, mas atualmente, estão sendo instalados, em algumas indústrias, sistemas de aproveitamento da energia térmica da vinhaça, tornando interessante a digestão anaeróbia mesofílica (VACCARI *et al.*, 2005), com a vantagem da maior estabilidade em relação à termofílica (KHEMKHAO *et al.*, 2012).

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), atualmente são os mais utilizados para o tratamento da vinhaça proveniente da indústria de etanol (AKARSUBASI *et al.*, 2006). As vantagens da utilização dos reatores UASB incluem a baixa produção de lodo e a conversão de aproximadamente 50% da demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) da vinhaça em biogás (ESPANÑA-GAMBOA *et al.*, 2012).

A produção de metano a partir da vinhaça necessita de estudos, para elaboração de estratégias para a partida e manutenção da microbiota nos reatores anaeróbios, em virtude da alta concentração de compostos fenólicos, meladoínas presentes na vinhaça (SATYAWALY e BALAKRISHNAN, 2007), e de metais pesados e antibacterianos, usados no tratamento do fermento, que podem diminuir e até inibir a atividade da população microbiana (PARNAUDEAU *et al.*, 2008). A grande preocupação na utilização de sistemas biológicos para o tratamento de efluentes industriais, como a vinhaça, é o elevado tempo de partida, principalmente quando não há disponibilidade de lodo adaptado (WOLMARANS e VILLIERS, 2002). Conforme Espanha-Gamboa *et al.* (2012), a utilização de inóculo não adaptado para o tratamento da vinhaça pode aumentar em 40% o tempo necessário para a partida de um reator anaeróbio, comparando-se com um reator iniciado com lodo anaeróbio adaptado.

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

2. OBJETIVO GERAL

Dentro deste contexto, esse trabalho foi realizado para avaliar:

- a partida e a conversão anaeróbia da vinhaça com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV) em reatores UASB operados sob condições mesofílicas, no período de safra de 2012;
- a utilização do melaço de cana-de-açúcar para manutenção da microbiota ativa e, conseqüentemente, da produção de metano nos reatores UASB, durante o período de entressafra 2013;
- o desempenho dos reatores UASB no início do período de safra de 2013, com a retomada do tratamento utilizando a vinhaça.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho de dois reatores UASB (R1 e R2) com aumentos graduais diferentes da COV, de 0,2 a 7,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ e de 0,2 a 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹, respectivamente, durante a safra 2012.
- Avaliar a influência da diluição da vinhaça e do melaço com o efluente dos reatores UASB (R1 e R2) para a correção da alcalinidade e do pH.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Produção de etanol

O bioetanol pode ser produzido por diversos processos industriais, a partir da cana de açúcar, do milho, da beterraba e até mesmo da celulose. No Brasil, a principal matéria-prima utilizada é a cana de açúcar, a partir da qual é obtido o caldo que passa pela fermentação, retificação e desidratação, nas usinas também ocorrem a produção de etanol com melaço e caldo misto conforme ilustrado na Figura 1. A transformação da matéria-prima em etanol é efetuada por microrganismos, usualmente leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, por meio da fermentação alcoólica (PACHECO, 2010).

As leveduras utilizadas na indústria de etanol e de aguardentes devem apresentar certas características, como a boa velocidade de fermentação; tolerância ao álcool; alto rendimento; resistência e estabilidade. O processo de fermentação é feito em tanques conhecidos como dornas, onde ocorre o processo de transformação do açúcar da cana em etanol pelos fermentos biológicos (ANDRADE, 2008).

O vinho resultante da fermentação do mosto possui uma composição complexa, além do álcool e da água apresenta diversas impurezas. Este vinho é alimentado nas colunas de destilação, para separação do etanol dos demais Componentes.

Empregam-se várias destilações, que são baseadas na diferença do ponto de ebulição das substâncias voláteis e têm como objetivo concentrar a mistura. O produto principal da destilação é conhecido como flegma, mistura com 40 a 50% de teor alcoólico, composto de álcool e água, gerando como resíduo a vinhaça que é separada pelo processo de destilação. O flegma é, então, submetido à operação de retificação para separação dos álcoois superiores e concentração do destilado até o grau alcoólico do etanol hidratado (97%) (AGEITEC, 2013).

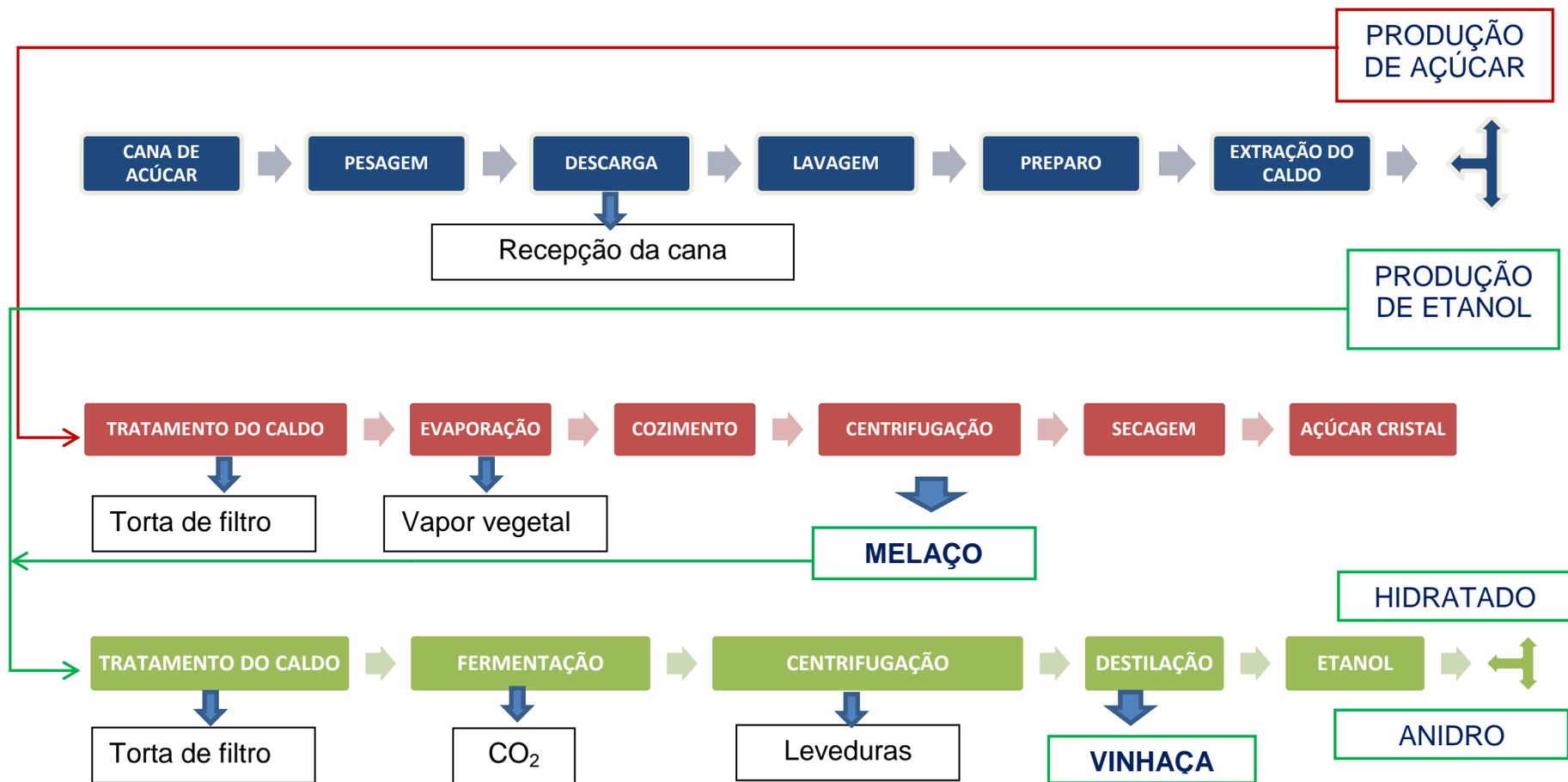


FIGURA 1. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol na indústria sucroenergética (Adaptado de LEMOS e TANCREDO, 2010).

3.2 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça, resíduo das colunas de destilação de etanol, consiste em um efluente líquido rico em matéria orgânica e potássio, com significativos teores de cálcio, magnésio e enxofre e outros minerais em pequena quantidade. Trata-se, de acordo com Pinto (1999), de uma suspensão de sólidos orgânicos e minerais, com elevadas DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio), com grande potencial poluidor. Vazoller (1997) relacionou os elevados valores de matéria orgânica, que podem variar de DQO de 15 a 45 g L⁻¹, à presença de etanol, açúcar, glicerol e ácidos orgânicos.

A composição química da vinhaça é bastante variável, dependendo principalmente da composição do vinho submetido à destilação (Tabela 1), o qual, por sua vez, está relacionado com outros fatores, tais como a natureza e composição da matéria prima, sistema usado no preparo do mosto, método de fermentação adotado, sistema de condução da fermentação alcoólica, espécie da levedura utilizada, tipo de aparelho destilatório empregado e modo de destilação adotado (FREIRE e CORTEZ, 2000).

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

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

Fonte: (VIANA, 2006)

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

3.3 Impacto do setor sucroalcooleiro

Segundo Rodrigues e Campanhola (2003) os impactos ambientais das atividades agrícolas são em geral delicados e bastante dependentes de fatores pouco controláveis como temperatura, chuvas, ventos; e atingem grandes áreas de forma pouco precisa, pouco evidente, intermitente e de difícil quantificação (perda de solos, produção de gases, erosão, contaminação de águas subterrâneas).

A vinhaça é considerada o principal subproduto da indústria sucroalcooleira, e a décadas, já provocava nos órgãos de controle ambiental preocupação quanto a seus impactos ambientais.

O tema despertava a atenção de cientistas e era objeto de estudos nas décadas de 40 e 50. Até o final dos anos 70, volumes crescentes de vinhaça eram lançados nos mananciais superficiais (FREIRE e CORTEZ, 2000). A região de Ribeirão Preto concentra grande parte da produção de açúcar e etanol, e está localizada exatamente sobre a chamada zona de recarga do Aquífero Guarani, um dos mais importantes da América do Sul. Nesta região, os lençóis subterrâneos são relativamente próximos da superfície, o que os torna vulneráveis a infiltrações de substâncias poluentes, especialmente os sais (potássio, nitratos, etc.) (CORAZZA, 2006).

3.4 Evolução da regulamentação sobre a disposição da vinhaça.

A preocupação, por parte do poder público, em conter a ação poluidora da vinhaça remonta ao início do século XX (1910), quando foram elaboradas as primeiras leis que proibiam crimes ecológicos e autorizavam punições aos responsáveis pela poluição (Almeida 1952 *apud* LAIME *et al.*, 2011).

Os primeiros estudos, visando resolver o problema da vinhaça foram feitos em 1943, pela Secretaria de Agricultura, Indústria e Comércio do Estado de Pernambuco. A técnica de irrigação foi avaliada satisfatório com emprego da vinhaça diluída na proporção de 1:10. Devido ao grande volume de água necessária a prática dessa técnica foi limitada (Rezende *et al.*, 2006 *apud* LAIME *et al.*, 2011).

De acordo com Laime *et al.* (2011), as leis brasileiras sobre a respeito da destinação dos resíduos da destilarias de etanol são as seguintes:

- Portaria do Ministério do Estado do Interior, MINTER n.323 de 1978 que proibiu a partir da safra 1979/1980, o lançamento direto pelas destilarias de álcool instaladas no país, de vinhaça em qualquer corpo hídrico. Tal portaria exigia que as empresas apresentassem projeto para implantação de sistemas adequados de tratamento ou utilização de vinhaça, visando o controle da poluição hídrica.

- Resolução CONAMA nº2 de 05/06/1984: determinação da realização de estudos e apresentação de projeto de resolução contendo normas para controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana.

- Resolução CONAMA nº 1 de 23/01/1986: obrigatoriedade da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou qualquer ampliação efetuada nas já existentes.

- Lei nº 6.134 de 02/06/1988, art. 5º, do Estado de São Paulo: “Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas”.

Em março de 2005, foi homologada a Norma Técnica CETESB P4.231 intitulada “Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola de vinhaça de cana-de-açúcar, no Estado de São Paulo”.

3.5 Alternativas tecnológicas para a destinação da vinhaça

No Brasil é comum a prática de aplicação da vinhaça *in natura* na agricultura como fertilizante, através do processo chamado de fertirrigação. Segundo Ribas (2007) esta prática deve ser utilizada quando a matéria orgânica estiver estabilizada.

A aplicação de vinhaça como fertirrigação, é processo conjunto de irrigação e adubação que consiste na utilização da própria água para conduzir e distribuir o fertilizante químico ou orgânico na lavoura, podendo ser feita por qualquer sistema de irrigação (VIEIRA, 1986 apud SILVA, 2009). Para realização desta atividade, devem ser considerados parâmetros ambientais como o tipo de solo, distância de cursos de água, capacidade de campo do solo (retenção de água) e percentual de sais presentes no solo (LAIME *et al.*, 2011).

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

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

3.6 O melaço de cana-de-açúcar

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

O melaço contém açúcares redutores e parte de sacarose não cristalizada. É utilizado na fermentação para produção de etanol, como matéria-prima para fabricar

cachaça, rum, fermentos biológicos e é usado largamente em rações animais (SILVA, 2008).

TABELA 2. Composição do melaço de cana de açúcar

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

Fonte: Adaptado de Oliveira (2005).

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

3.7 Digestão anaeróbia

O tratamento de resíduos utilizando a digestão anaeróbia é um processo biológico que ocorre na ausência de oxigênio livre, nos quais diversas populações de bactérias e arqueias convertem a matéria orgânica em metano, dióxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio, nitrogênio e sulfato de hidrogênio.

O biogás pode ser utilizado como combustível devido às elevadas concentrações de metano, usualmente na faixa de 55% e 70%. O efluente líquido final do processo integra a parcela da matéria orgânica não convertida em forma solúvel e estável. Esse tipo de tratamento pode ser efetuado em diferentes tipos de reatores (NOGUEIRA, 1986).

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

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

A digestão anaeróbia, portanto, pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em metano (Figura 2).

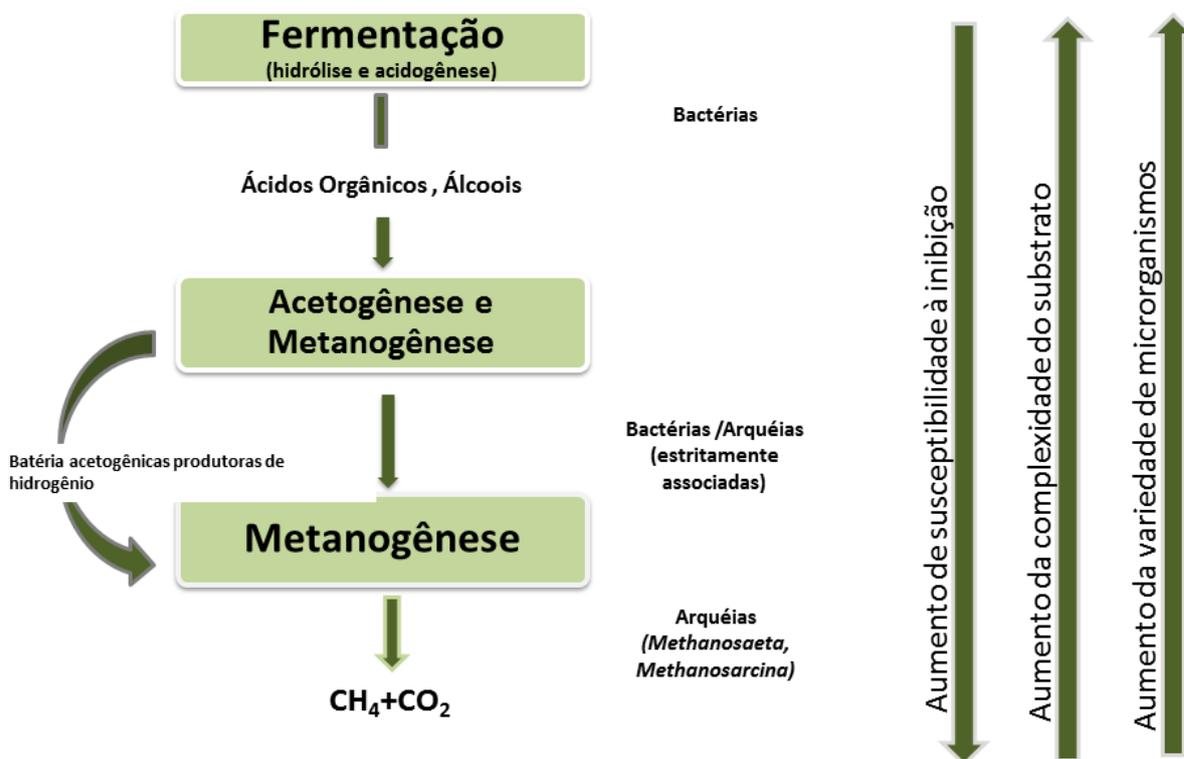


FIGURA 2. Processo de conversão intracelular e principais consórcios microbianos nos sistemas anaeróbios. Fonte: adaptado por Batstone *et al.* (2005)

3.8 Digestão anaeróbia da vinhaça

Segundo Pinto (1999), a primeira experiência de grande porte com a digestão anaeróbia da vinhaça no Brasil utilizou um reator tipo indiano modificado, com volume de 330 m³. Este reator foi instalado na Destilaria Central Jacques Richer, em Campos-RJ, que tinha uma produção de 180.000 L de álcool por dia. O reator funcionou até o fechamento da destilaria em 1982. Obteve em média, uma remoção de DQO de 62%, com 16,5 litros de biogás por litro de vinhaça, com 55% de CH₄, com um tempo de retenção de 10 dias. O biogás foi utilizado nos queimadores da caldeira, originalmente projetados para trabalhar com óleo.

As iniciativas dirigidas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) nas décadas de 1970 e 1980 geraram uma considerável experiência na aplicação da tecnologia de biodigestão para o tratamento de vinhaça com uso da tecnologia de reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) (CORAZZA, 2006).

No Brasil, o reator UASB obteve várias denominações, como RAFA, DAFA, RAFAALL, RALF, entre outros, mas foi consagrado mundialmente pela nomenclatura original inglesa UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). O reator UASB foi desenvolvido na década de 70, pelo pesquisador Gatzke Lettinga e seus colaboradores da Universidade de Wageningen, na Holanda (ANDRADE NETO, 1997).

Souza *et al.* (1992) avaliaram o desempenho de um reator UASB, em escala piloto, utilizando lodo granulado como inóculo no tratamento da vinhaça. O reator foi operado sob condições termofílicas, submetido ao aumento gradual de carga orgânica, atingindo 25 a 30 kg DQO (L d)⁻¹, e obtendo eficiência de remoção de DQO de 72%. Foram necessárias a adição de nutrientes e a correção do pH. Para a suplementação de nutrientes foram utilizadas uréia e ácido fosfórico, adicionando a vinhaça 7,4 g N (kg DQO aplicada)⁻¹ e 1,7g P(kg DQO aplicada)⁻¹. Para correção do pH foram adicionadas 4 g de NaOH (kg DQO aplicada)⁻¹.

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

Ribas (2007) avaliou um reator anaeróbio operado em batelada (ASBBR) em escala de bancada, com volume de 7,2 L, sob condição termofílica e mesofílica tratando vinhaça oriunda do processamento de álcool de cana-de-açúcar. Os valores obtidos de pH no efluente do reator termofílico variaram de 8,2 a 8,5 e do mesofílico mantiveram-se entre 7,0 e 8,0. De acordo com estes resultados pode-se constatar que a demanda de alcalinidade para manutenção do pH foi maior para o tratamento de vinhaça na temperatura termofílica do que na mesofílica. No tratamento

termofílico a relação HCO_3/DQO foi de 0,4; permitindo a estabilidade da operação para uma maior COV aplicada. No tratamento mesofílico, tal relação foi de 0,2. Os valores da redução de DQO foram maiores quando o reator foi operado sob condições mesofílicas do que termofílicas. Tal conclusão contrariou a literatura a respeito de processos termofílicos anaeróbios.

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

España-Gamboa *et al.* (2012) avaliaram um reator UASB em escala laboratorial no tratamento da vinhaça em condições de temperatura mesofílica ($30 \pm 5^\circ\text{C}$), durante 70 dias. O objetivo do estudo foi determinar a COV ideal para a operação do reator UASB modificado para tratamento da vinhaça obtida a partir da produção de etanol hidratado. A eficiência de remoção de DQO obtidos foi de 69%, os valores médios de COV variaram de 7,3 a $22,2 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$. A COV considerada ideal foi a COV de $17,1 \text{ g DQO (L d)}^{-1}$, com produção específica de metano de $0,263 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ e concentração de metano no biogás de 84%.

3.9 Análise Comparativa entre Tratamento Termofílico e Mesofílico

Alguns pesquisadores consideram que os processos anaeróbios mesofílicos são mais estáveis enquanto os termofílicos têm maior eficiência na conversão da matéria orgânica à metano.

Ribas e Foresti (2010) relataram que a estabilidade do reator mesofílico foi verificada não somente pelo desempenho na eficiência de remoção de DQO, como também pela alcalinidade a bicarbonato observada no efluente.

De acordo com alguns estudos a digestão anaeróbia termofílica suporta mais as sobrecargas orgânicas que a digestão mesofílica, quando aplicada em reator contendo biomassa imobilizada, como os filtros anaeróbios. De modo geral, esses reatores são operados com concentração de biomassa elevada e proporcionam longos tempos de retenção celular (WILKIE *et al.*, 2000).

No entanto, nos processos anaeróbios com tratamento de efluentes com alta carga orgânica são produzidas maiores quantidades de ácidos voláteis, o que pode provocar o desbalanceamento entre a produção e consumo de ácidos, seguido por distúrbios na população metanogênica, que cresce mais lentamente que as populações hidrolíticas e fermentativas (SCHMIDT e AHRING, 1994; VAN LIER *et al.*, 1993).

Driessen *et al.* (1994), utilizou um reator UASB de 1500 m³ sob condições termofílicas com COV de 22 g DQO (L d)⁻¹ e TDH de 6,0 dias, obtiveram remoção de DQO de 88%. Souza *et al.* (1992) avaliaram o desempenho de reator UASB, em escala piloto, utilizando lodo granulado como inóculo no tratamento da vinhaça. O reator foi operado sob condições termofílicas, submetido ao aumento gradual de carga orgânica, atingiu eficiência de remoção de DQO de 72%, com COV de até 30 g DQO_{total} (L d)⁻¹.

Ribas e Foresti (2010) avaliaram a influência do bicarbonato de sódio (NaHCO₃) no desempenho do reator anaeróbio batelada sequencial com biomassa imobilizada tratando vinhaça a 55 e a 35°C. A remoção de DQO variou de 43 a 78% a 55°C e de 75 a 85% a 35°C. A suplementação de alcalinidade mostrou-se essencial para a estabilidade do processo, sendo requerida em menor quantidade a 35°C.

Gao *et al.* (2007) avaliaram o desempenho de um reator UASB mesofílico (37°C) com volume de 8,2 L, no tratamento de águas residuárias de destilaria por 420 dias, com aumento de COV de 5,0 a 48,3 kg DQO m³ d⁻¹. Os autores obtiveram eficiência de remoção de DQO_{total} de 80 a 97% e a produção volumétrica de metano aumentou linearmente de 1,6 para 11,5 m³ CH₄ (m³ d)⁻¹ com o aumento da COV de 5,0 até 33,3 kg DQO m³ d⁻¹, e com produção específica de 0,32 m³ CH₄ (kg DQO removida)⁻¹, muito próxima ao valor teórico que é de 0,35 m³ CH₄ (kg DQO removida)⁻¹.

Na Tabela 3, estão descritas as comparações de carga orgânica, eficiências de remoção de DQO e produção de metano em reatores UASB mesofílico e termofílico utilizados no tratamento da vinhaça.

TABELA 3. Características do tratamento anaeróbio da vinhaça com utilização de reatores UASB.

Temperatura	Autores	Carga orgânica volumétrica (g DQO (L d) ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Produção específica de metano L CH ₄ (g DQO removida) ⁻¹
Termofílica	Souza (1992)	25,0 a 30,0	72	-
	Viana (2006)	2,8 a 6,5	92	-
	Kaparaju (2010)	9,7 a 41,2	23 a 76	0,155
Mesofílica	Gao <i>et al.</i> (2007)	5,0 a 48,0	80 a 97	0,318
	España-Gamboa (2012)	7,3 a 22,2	69	0,263

COV: Carga orgânica volumétrica

Portanto, de maneira geral, é possível aplicar COV mais altas e obter maiores conversões de DQO à metano em condições termofílicas. No entanto, com o aproveitamento da energia térmica da vinhaça na indústria e a produção de metano em condições mesofílicas, o rendimento energético global pode tornar-se vantajoso. Associando-se à maior estabilidade e menor necessidade de suplementação de alcalinidade nos reatores anaeróbios operados em condições mesofílicas, e ainda a possibilidade de otimização do rendimento de metano, conforme obtido por España-Gamboa *et al.* (2012) evidenciaram a melhor viabilidade e sustentabilidade dessa alternativa.

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Local

O trabalho foi realizado na área experimental do Laboratório de Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Rural, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal, cujas coordenadas geográficas são: latitude de 21° 15' 22" S; 48° 18' 58" W e altitude de 575 m.

4.1.1 Instalações experimentais.

A unidade experimental foi constituída por dois reatores UASB, em escala de bancada, com volumes de 40,5 e 21,5 L, para o R1 e R2, respectivamente, caixa armazenadora de afluente, bomba de diafragma, selos hidráulicos e gasômetros, conforme ilustrado na Figura 3.

No corpo dos reatores UASB, R1 e R2, foram instalados os registros para coleta de amostras do lodo, constituindo cinco e quatro pontos de coleta de lodo, respectivamente. Eles foram denominados P1, P2, P3, P4 e P5 e distribuídos ao longo da altura dos reatores, as quais eram de 97,8 e 108,5cm, respectivamente (Figuras 3 e 4). No R1, os pontos de coleta de lodo, P1, P2, P3, P4 e P5 foram localizados a 5; 23,5; 37,4; 51,9 e 65,7 cm da entrada do afluente no reator. No R2 os pontos P1, P2, P3 e P4 foram localizados a 5; 25; 40,9 e 71,8 cm da entrada do reator.

A distribuição dos pontos de coleta de lodo teve por base uma espiral imaginária envolvendo o corpo do reator, permitindo que os pontos de amostragem, fossem instalados de forma a não coincidirem, solução encontrada para evitar a possibilidade de obter amostras de "caminho preferencial" eventualmente formado no interior dos reatores.

A alimentação do afluente nos reatores UASB foi realizada por meio de bombas diafragmas, com vazão de 14,5 L d⁻¹ no R1 e de 7,7 L d⁻¹ no R2. Acoplados às saídas de gás dos reatores UASB foram instalados gasômetros, por meio dos quais foi efetuado o monitoramento da produção de biogás.

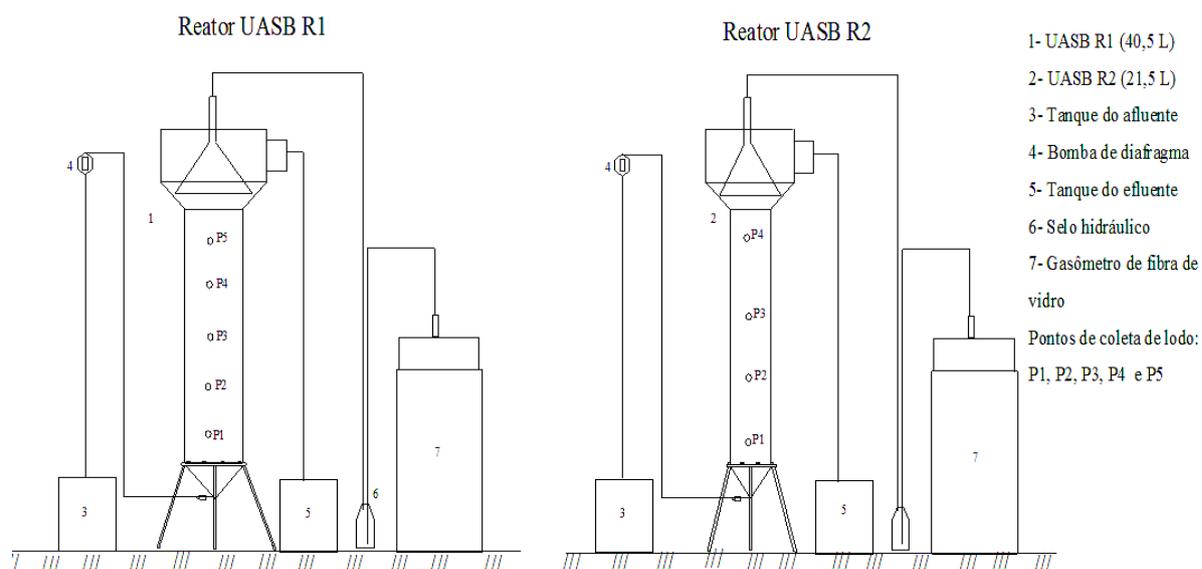


FIGURA 3. Representação esquemática do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios UASB (R1 e R2).



FIGURA 4. Foto do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios UASB (R1 e R2).

4.1.2 Lodo de inóculo

Para a partida dos reatores UASB utilizou-se, como inóculo, o lodo granulado de reatores UASB que tratavam águas residuárias de suinocultura, com concentrações de sólidos totais (ST) de $45,6 \text{ g L}^{-1}$ e de sólidos voláteis (SV) e $30,4 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. O volume de lodo utilizado foi o suficiente para preencher 30% do volume de cada reator.

4.1.3 Afluente dos reatores.

O afluente utilizado foi a vinhaça *in natura* no período de safra da cana-de-açúcar e o melaço no período da entressafra. A vinhaça utilizada para a alimentação dos reatores UASB foi coletada semanalmente em uma Usina Sucroenergética da Região de Ribeirão Preto- SP, de abril a dezembro de 2012, e de abril e maio de 2013.

A vinhaça foi coletada após as colunas de destilação do vinho e mantida resfriada. Como a vinhaça *in natura* possuía a demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) de aproximadamente 45.000 mg L^{-1} , para a obtenção das COV desejada foi necessário diluí-la, inicialmente com água de torneira. Após 158 d, no R1, e 172 d, no R2, substituiu-se a água pelos respectivos efluentes dos reatores, para manter a diluição e aproveitar a alcalinidade produzida nos reatores (Figura 5).

O melaço de cana-de-açúcar utilizado no período da entressafra para a manutenção dos reatores UASB em funcionamento foi coletado numa Usina Sucroenergética da Região de Ribeirão Preto – SP. Devido à elevada concentração de matéria orgânica do melaço foi necessário manter a diluição com os efluentes de cada reator, para manter as COV aplicadas anteriormente com a utilização da vinhaça, e aproveitar a alcalinidade do efluente.

4.2 Partida e descrição da operação e acompanhamento do sistema de tratamento

4.2.1 Carga orgânica volumétrica (COV)

Foram utilizados dois reatores UASB (R1 e R2), operados separadamente, para avaliar a aplicação de COV de até $7,5 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ no R1 e de até $11,5$

g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R2, na safra 2012. As COV foram calculadas dividindo-se a demanda química de oxigênio (DQO_{total}) do afluente pelo tempo de detenção hidráulica do reator (TDH).

No R1 as COV aplicadas foram crescentes de 0,2 a 2,5; 2,5 a 5,0; 5,0 a 7,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹, durante os primeiros 230 dias de operação. Após este período foi necessário diminuir a COV de 7,5 para 5,0 g DQO_{total} (L d)⁻¹ com a utilização do melaço na entressafra, e posteriormente, aumentou-se a COV de 5,0 para 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ com a retomada da vinhaça, após 308 dias de operação (Figura 2).

No R2 também as COV aplicadas foram crescentes, buscando-se atingir valores finais mais elevados, de 0,2 a 2,5; 2,5 a 5,0; 5,0 a 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ durante os primeiros 230 dias. Após este período foi necessário diminuir de 11,5 para 5,0 g DQO_{total} (L d)⁻¹ com a utilização do melaço na entressafra e, posteriormente, aumentou-se a COV de 5,0 para 7,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ com a retomada da vinhaça, após 308 dias de operação (Figura 5). O aumento gradual da COV foi realizado para a adaptação do lodo de inóculo e para a verificação da condições de estabilidade com COV maiores.

4.2.2 Tempo de detenção hidráulica (TDH)

O reator UASB, R1, foi operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2,8 dias. O reator UASB, R2, foi operado com TDH de 2,8 d durante 219 dias. Após esse período o TDH foi diminuído para 1,8 d. O decréscimo no TDH foi necessário para obter o aumento gradual da COV, mantendo-se a quantidade de vinhaça e acrescentando maior volume do efluente recirculado, para obter mais concentrações de alcalinidade no afluente.

4.2.3 Adição de nutrientes

As demandas químicas de oxigênio total (DQO_{total}), nitrogênio Kjeldahl (NK) e fósforo total (P-total) encontradas na vinhaça *in natura* foram de 45.000, 470 e 62 mg L⁻¹, respectivamente. Portanto não atenderam a quantidade mínima recomendada de DQO : N : P = 350 : 5 : 1 para o adequado desenvolvimento microbiano, conforme recomendado por Souza *et al.* (1992) para o tratamento anaeróbio da vinhaça.

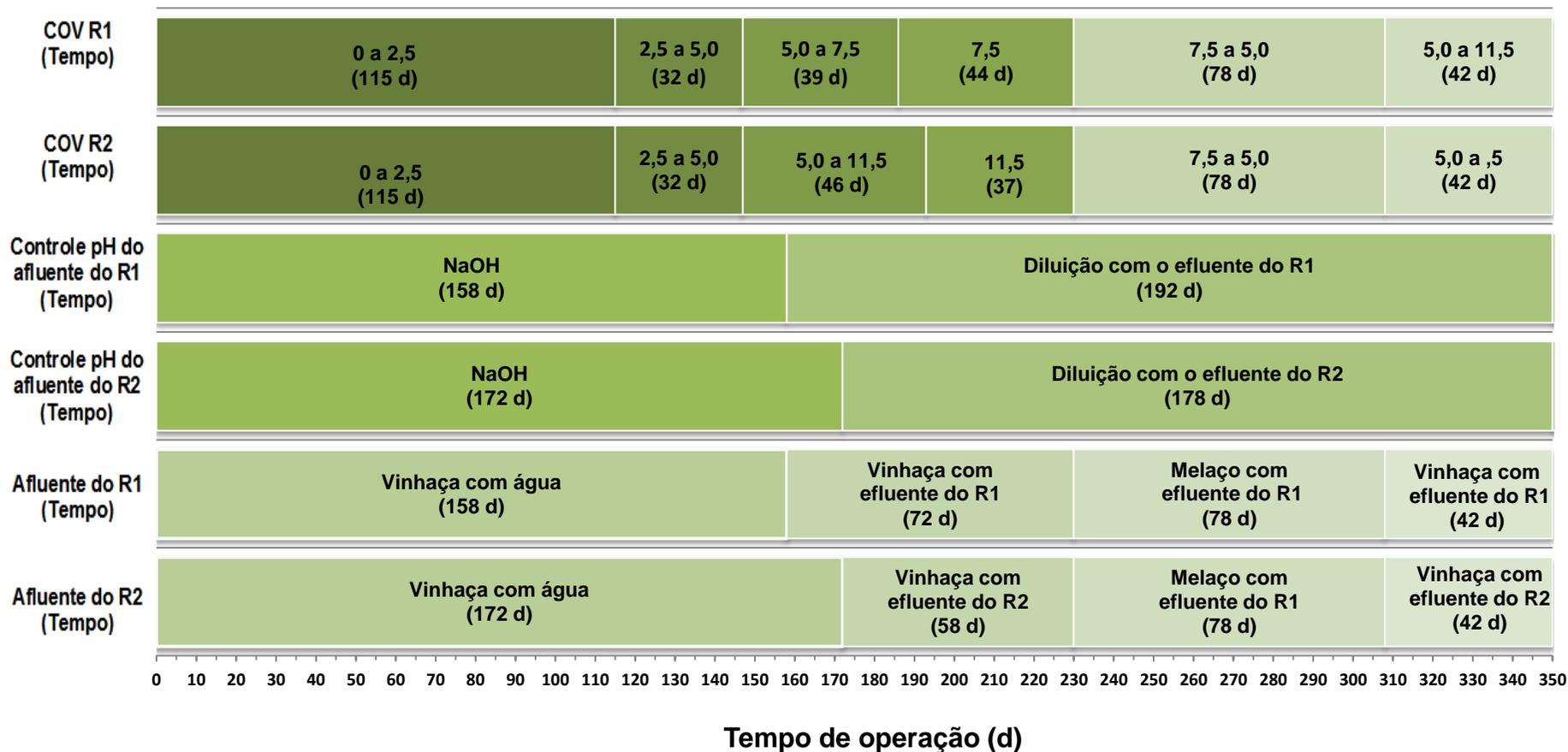


FIGURA 5. Diagrama esquemático com as condições operacionais de: obtenção do afluente; carga orgânica volumétrica (COV), em g DQOtotal (L d)⁻¹, e controle de pH nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça, durante a safra de 2012 e com a utilização do melaço de cana-de-açúcar no período da entressafra e a retomada com a vinhaça no início da safra de 2013.

O melaço de cana-de-açúcar também foi suplementado com fósforo e nitrogênio para atender a relação DQO : N : P = 350 : 5 : 1.

Para a suplementação de fósforo e nitrogênio foram adicionados a vinhaça e ao melaço o di-Hidrogenofosfato de Potássio Monobásico (KH_2PO_4) e a uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), conforme recomendado por Souza *et al.* (1999).

A utilização de dois reatores UASB, com diferentes volumes e a aplicação de TDH e COV iniciais similares, permitiu também verificar a influência da diluição com o efluente dos reatores, R1 e R2. As diluições nos afluentes, utilizando-se os efluentes do R1 e R2 foram iniciadas com COV de 6 e de 8 g DQO_{total} (L d)⁻¹, respectivamente.

4.2.4 Controle do pH da vinhaça

Os valores médios do pH da vinhaça *in natura* foram de aproximadamente 4,5. Portanto, houve necessidade de correção do pH da vinhaça para valores próximos a 7,0. Para isso, nos primeiros 158 e 172 dias de operação do R1 e R2, respectivamente, utilizou-se uma solução com concentração de 12 M de NaOH. Após este período foram utilizados os efluentes, do R1 e R2, para o aproveitamento da alcalinidade gerada nos reatores para a correção do pH (Figura 5), suprimindo a utilização do NaOH.

4.3 Exames físicos e determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos nos afluentes, efluentes, lodo e biogás.

Na Tabela 4 estão apresentados os exames físicos e as determinações químicas executadas nas amostras compostas dos afluentes e dos efluentes, no lodo e no biogás durante os ensaios, bem como as frequências e as fontes das metodologias.

4.3.1 Temperatura do ar

Também foram obtidas as temperaturas do ar (mínima, média e máxima) referentes aos períodos dos ensaios do experimento, aferidas na Estação

Agroclimatológica do Departamento de Ciências Exatas da FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

TABELA 4. Exames e determinações, freqüência e fontes das metodologias utilizadas.

EXAMES E DETERMINAÇÕES	FREQÜÊNCIA	REFERÊNCIAS
Afluente e efluentes		
pH	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500 H ⁺ B)
Demanda química de oxigênio (DQOtotal); DQO das frações dissolvida (DQOdiss.) e de sólidos suspensos (DQOs).	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Método: 5220 – B); Oliveira (1997).
Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI)	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005); Dilallo e Albertson (1961)
Sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF)	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Métodos: 2540 - C e 2540 – E)
Ácidos voláteis totais (AVT)	Duas vezes \ semana	Dilallo e Albertson (1961)
Nitrogênio Kjeldahl (NK)	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método:4500-N-C)
Fósforo total	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500-P-C)
Potássio, cálcio, magnésio, sódio, cobre, ferro, manganês e zinco	Semanal	APHA; AWWA; WPCF (2005) (leitura em espectrofotômetro de absorção atômica).
Lodo		
Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)	Quinzenalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método 2540 – B e 2540 – E)
Biogás		
Produção	Diariamente	(Método: Gasômetros)-Oliveira (1997)
Composição	Semanal	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: cromatografia gasosa)

4.3.2 pH e alcalinidades

Os parâmetros alcalinidade total (AT), obtidos com a titulação da amostra até pH 4,30 e alcalinidade parcial (AP), com titulação até pH 5,75, foram determinados segundo metodologias descritas por APHA, AWWA, WEF (2005) e Jenkins *et al.* (1983). A determinação da AP tem o objetivo de distinguir a contribuição relativa do efeito tampão produzido por bicarbonatos. Por meio desta metodologia determinou-se também o valor da alcalinidade intermediária (AI), entre o pH 5,75 e 4,30, o qual

foi calculado por $AI = AT - AP$ e indica a alcalinidade devido a presença de ácidos orgânicos voláteis.

4.3.3 Ácidos voláteis totais (AVT)

A determinação de AVT por titulometria é baseada no volume de hidróxido de sódio consumido para elevar o pH de 4,0 para 7,0. Inicialmente, extrai-se da amostra o gás carbônico, reduzindo o pH para 3,4 e mantendo-se a amostra por 3 minutos em ebulição, conforme descrito por Dilallo e Albertson (1961).

4.3.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO total foi determinada pelo método colorimétrico e digestão com refluxo fechado em tubos de cultura. Para a determinação da DQO dissolvida à amostra bem homogeneizada foi filtrada através de membrana de fibra de vidro padrão, e o filtrado resultante foi coletado e submetido às metodologias para a determinação de DQO, segundo APHA, AWWA, WEF (2005). A DQO devido à fração dos sólidos suspensos foi obtida pela diferença entre o valor da DQO total e da DQO dissolvida.

4.3.5 Produção de biogás

Foi determinada pelo volume de biogás produzido diariamente, medindo-se a temperatura do biogás e o deslocamento vertical dos gasômetros e multiplicando-se o valor aferido pela área da seção transversal interna dos gasômetros. Após cada leitura os gasômetros foram zerados, descarregando-se todo o gás neles armazenados.

A correção do volume de gás para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), de 1 atm e 0 °C, foi efetuada por meio da expressão que resulta da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac:

Onde:

Vo = volume corrigido do biogás;

Po = pressão corrigida do biogás (10332,72 mm coluna de água);

To = temperatura corrigida do biogás, em K;

V1 = volume do biogás nas condições de leitura (área do gasômetro multiplicada pela leitura, sendo as áreas de 0,057 m², para os gasômetros dos reatores R1 e R2, respectivamente);

P1 = pressão do biogás no gasômetro, em mm de coluna de água (pressão atmosférica do local + pressão interna do gasômetro),

T1 = temperatura do biogás no instante de leitura, em K.

Como a pressão atmosférica média de Jaboticabal é de 9632,43 mm coluna de água, resultou na seguinte expressão para a correção do volume de biogás para 0°C e 1 atm.:

$$R1 \text{ e } R2 \rightarrow V_0 = \frac{V_1}{T_1} 255,51$$

4.3.6 Composição do biogás

As análises de composição do biogás foram realizadas semanalmente para determinação dos teores de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). As amostras eram coletadas e posteriormente analisadas em cromatográfico de fase gasosa.

4.3.6.1 Equipamentos

- Cromatográfico FINIGAN GC – 9001
- Detector de condutividade térmica
- Integrador e processador DATA JET SP 4600
- Colunas: 1 – Peneira Molecular 13x, comprimento: 3,0 m e diâmetro interno: 1/8"
- Coluna: 2- Porapack Q, comprimento: 3,0 m e diâmetro interno: 1/8"
- Gás de arraste: hidrogênio

4.3.6.2 Condições de análise

- Vazão do gás de arraste: 35 mL min⁻¹
- Temperaturas: detector 100°C, colunas 60°C, injetor 60°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 Temperatura

Os valores médios mensais da temperatura diária máxima variaram de 25,8 a 33,4^oC e da temperatura diária mínima de 13,9 a 20,7^oC. Os valores médios mensais da temperatura diária média variaram de 19,5 a 25,8^oC (Tabela 5 e Figura 6) indicando que os reatores UASB foram operados predominantemente na faixa mesofílica.

TABELA 5. Valores médios mensais e coeficientes de variação (c.v. em %) da temperatura diária do ar máxima, média e mínima durante a operação dos reatores (R1 e R2) tratando vinhaça e melaço

		Temperatura (°C)					
		Máxima	c.v.	Mínima	c.v.	Média	c.v.
Jun		25,8	11,5	14,5	10,9	19,5	7,0
Jul		28,5	10,6	13,9	11,4	20,7	6,7
Ago		28,5	10,7	13,9	11,5	20,7	6,8
Set	2012	31,2	9,6	15,9	10,1	23,3	5,9
Out		33,4	8,7	19,2	8,5	25,8	5,1
Nov		31,0	9,4	18,8	8,0	24,3	5,4
Dez		31,6	8,8	20,7	7,0	25,3	5,2
Jan		29,7	9,0	19,5	7,4	23,6	5,5
Fev		30,4	7,7	19,7	7,2	23,9	4,9
Mar	2013	29,6	7,5	19,1	7,5	23,5	4,7
Abr		27,8	8,5	16,9	8,6	21,6	5,8
Mai		27,4	8,5	15,2	10,4	20,4	6,4

As menores temperaturas médias do ar foram observadas nos meses de junho, julho e agosto de 2012, e no mês de maio de 2013, de 19,5; 20,7 e 20,7^oC e de 20,4^oC, respectivamente. Nos meses de outubro a dezembro de 2013 foram observadas temperaturas médias do ar superiores a 25^oC.

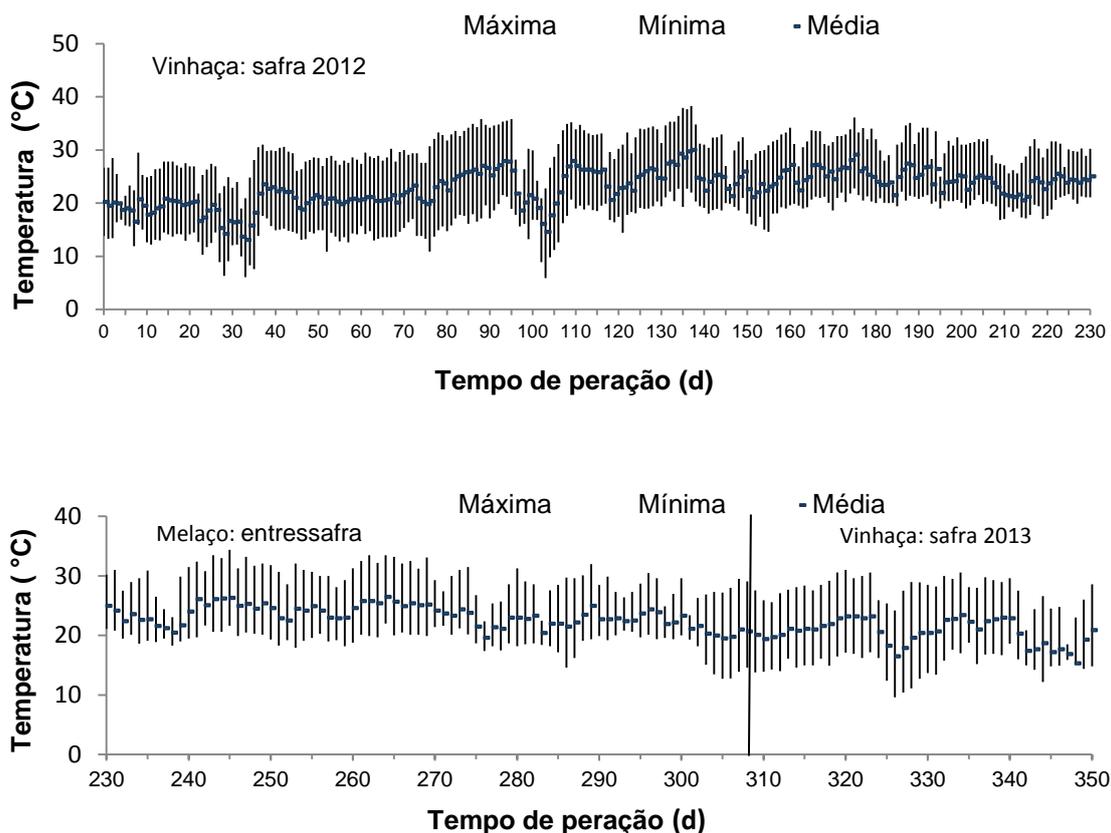


FIGURA 6. Valores das temperaturas máximas, médias e mínimas do ar observadas na Estação Agroclimatológica, durante o período de utilização da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço na entressafra, nos reatores UASB, R1 e R2.

5.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

5.2.1 DQO dos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2).

Nos primeiros 230 dias de operação dos reatores UASB, R1 e R2, no tratamento da vinhaça, os valores médios da demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) do afluente, foram crescentes, variando de 1866 a 21971 mg L⁻¹ no R1, e de 1866 a 28543 mg L⁻¹ no R2 (Tabelas 6 e 7, e Figura 8), proporcionando o aumento gradual das COV aplicadas (Figura 10). Os valores médios da DQO_{total} no efluente variaram de 415 a 10904 mg L⁻¹ no R1, e de 378 a 10540 mg L⁻¹ no R2.

Os valores médios da DQO_{diss} no afluente também foram crescentes nos primeiros 230 dias de operação, variando de 1568 a 18809 mg L⁻¹ no R1 (Tabelas 6 e 7) e correspondem de 84 a 89% da DQO_{total}, indicando que a maior parte da

matéria orgânica do afluente encontrava-se, na forma dissolvida. Os valores médios da DQOdiss no efluente variaram de 335 a 9689 mg L⁻¹ no R1, e de 308 a 9122 mg L⁻¹ no R2.

Os valores médios da DQOss no afluente, nos primeiros 230 dias de operação, aumentaram de 297 até 3163 mg L⁻¹ no R1 e de 297 até 4440 mg L⁻¹ no R2. Os valores médios da DQOss no efluente, neste período aumentaram de 81 para 1215 mg L⁻¹ no R1, e de 70 para 1418 mg L⁻¹ no R2 (Tabelas 6 e 7, Figura 10).

TABELA 6. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQOtotal, DQOdiss e DQOss do afluente e efluentes, para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação dos reatores UASB, R1, no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melão no período de entressafra de 2012.

R1		VINHAÇA			MELÃO VINHAÇA		
COV (g DQOtotal (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5 7,5	5,0 a 11,0	
Dias		(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 186)	(187 a 230)	(230 a 308)	(309 a 350)
DQO_{total} (mg L ⁻¹)	Afluente	1866	10377	17554	21971	17110	26222
	c.v.	94	22	13	3	22	23
Efluente		415	2037	5637	10904	11191	10257
	c.v.	59	40	37	10	22	18
DQO_{diss.} (mg L ⁻¹)	Afluente	1568	8897	15344	18809	13827	23103
	c.v.	91	27	13	7	24	29
Efluente		335	1705	4852	9689	9129	8448
	c.v.	75	33	37	13	24	19
DQO_{ss} (mg L ⁻¹)	Afluente	297	1480	2209	3163	3284	3118
	c.v.	166	41	30	52	39	34
Efluente		81	332	784	1215	2062	1819
	c.v.	139	96	86	49	47	63

A utilização do melão ocorreu durante a entressafra 2012/2013. Os valores médios de DQOtotal, DQOdiss e DQOss do afluente do R1, neste período foram de 17110, 13827 e 3284 mg L⁻¹, respectivamente, e do efluente diminuíram para 11191, 9129 e 2062 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 5). Para o R2 os valores médios de DQOtotal, DQOdiss e DQOss do afluente foram de 23565, 17838 e 6177 mg L⁻¹, respectivamente, e do efluente também diminuíram para de 11952, 8760 e 3192 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 6).

Posteriormente, com o início da safra em maio de 2013, utilizou-se, novamente a vinhaça nos reatores UASB (R1 e R2). Os valores médios de

DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} do afluente do R1, neste período foram semelhantes aos utilizados, na faixa de COV similar, com a vinhaça da safra 2012, de 26222, 23103 e 3176 mg L⁻¹, respectivamente, e do efluente também foram semelhantes ao último período com vinhaça da safra 2012, com COV de 7,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹, de 10257, 8448 e 1819 mg L⁻¹, respectivamente.

No R2, para os valores médios de DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} do afluente, o comportamento foi semelhante ao ocorrido no R1. No entanto, no efluente do R2 os valores médios foram maiores do que os obtidos com a vinhaça da safra de 2012, com COV de 5,0 a 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹.

TABELA 7. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} do afluente e efluentes, para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do reatores UASB R2 durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço.no período de entressafra de 2012/2013.

R2		VINHAÇA				MELAÇO	VINHAÇA
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5 11,5	11,5 a 5,0	5,0 a 7,0
Dias		(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 193)	(194 a 230)	(231 a 308)	(309 a 350)
DQO _{total} (mg L ⁻¹)	Afluente	1866	10377	21189	28543	23565	18154
	c.v.	94	22	24	17	35	11
DQO _{diss.} (mg L ⁻¹)	Efluente	378	1888	4335	10540	11952	9746
	c.v.	58	45	13	11	34	21
DQO _{ss} (mg L ⁻¹)	Afluente	297	1480	2454	4440	6177	1914
	c.v.	166	41	56	20	43	24
DQO _{ss} (mg L ⁻¹)	Efluente	70	309	638	1418	3192	1118
	c.v.	100	151	58	41	49	46

O aumento gradual na DQO_{total} do afluente, com a utilização da vinhaça no período da safra de 2012, permitiu a obtenção de cargas orgânicas volumétricas crescentes de até, aproximadamente, 7,5 e 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e R2, respectivamente (Figura 7). De acordo com Wolmarans e Villers (2002), para obter sucesso durante a partida de reatores UASB no tratamento da vinhaça é recomendado aplicar COV de 4 a 8 g DQO_{total} (L d)⁻¹, até que se obtenha 90% de remoção de DQO_{total}, para que, a partir daí, inicie-se o aumento gradual da COV.

As COV aplicadas na entressafra foram decrescentes, até valores próximos a $5,5 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$, para evitar a acidificação dos reatores e o decréscimo do pH em virtude a acumulação de ácidos voláteis. Com o início da utilização da vinhaça da safra de 2013 as COV foram aumentadas gradativamente para valores próximos a $8,0$ e $12,5 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$, no R1 e R2, respectivamente (Figura 7).

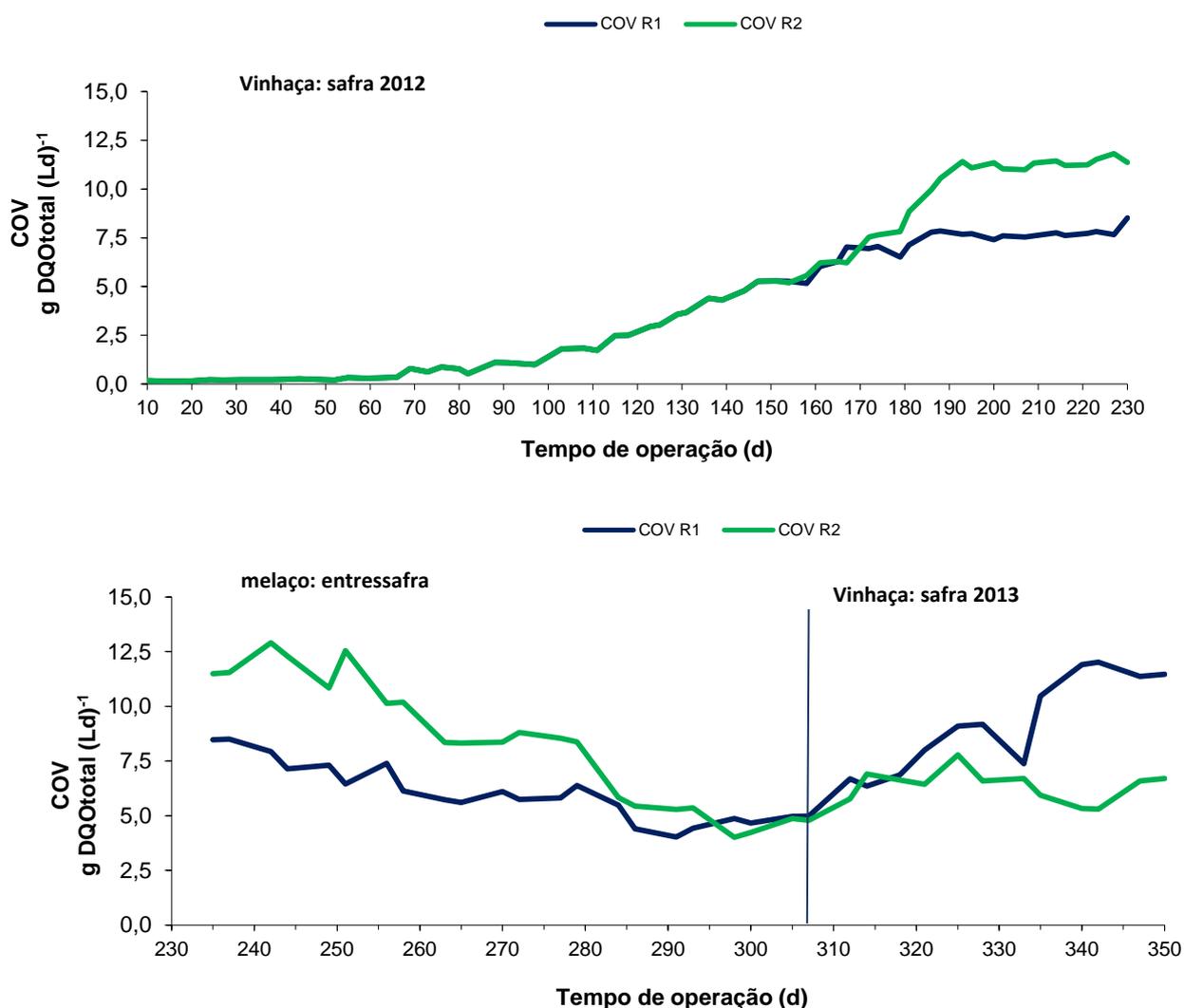


FIGURA 7. Valores de carga orgânica volumétrica (COV) aplicada nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.

A retomada da operação com a vinhaça, na safra 2013, para COV a partir de $5,0 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$, foi melhor no R1, onde foi possível atingir COV de até $11 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$ com qualidade do efluente semelhante à obtida no R1 com COV de $7,5 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$ e no R2 com COV de $11,5 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$ (Tabelas 6 e 7).

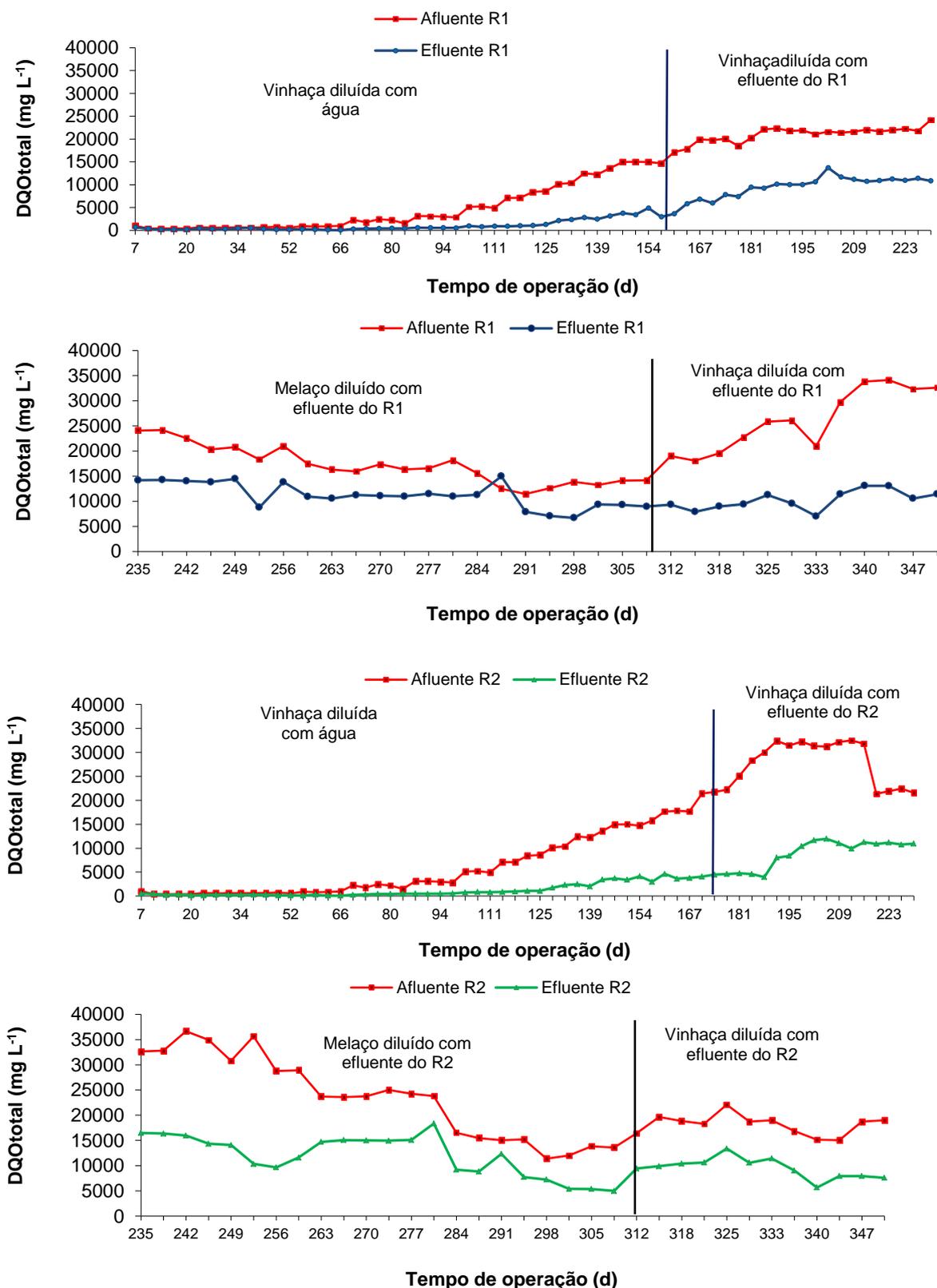


FIGURA 8. Valores de DQOtotal no afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.

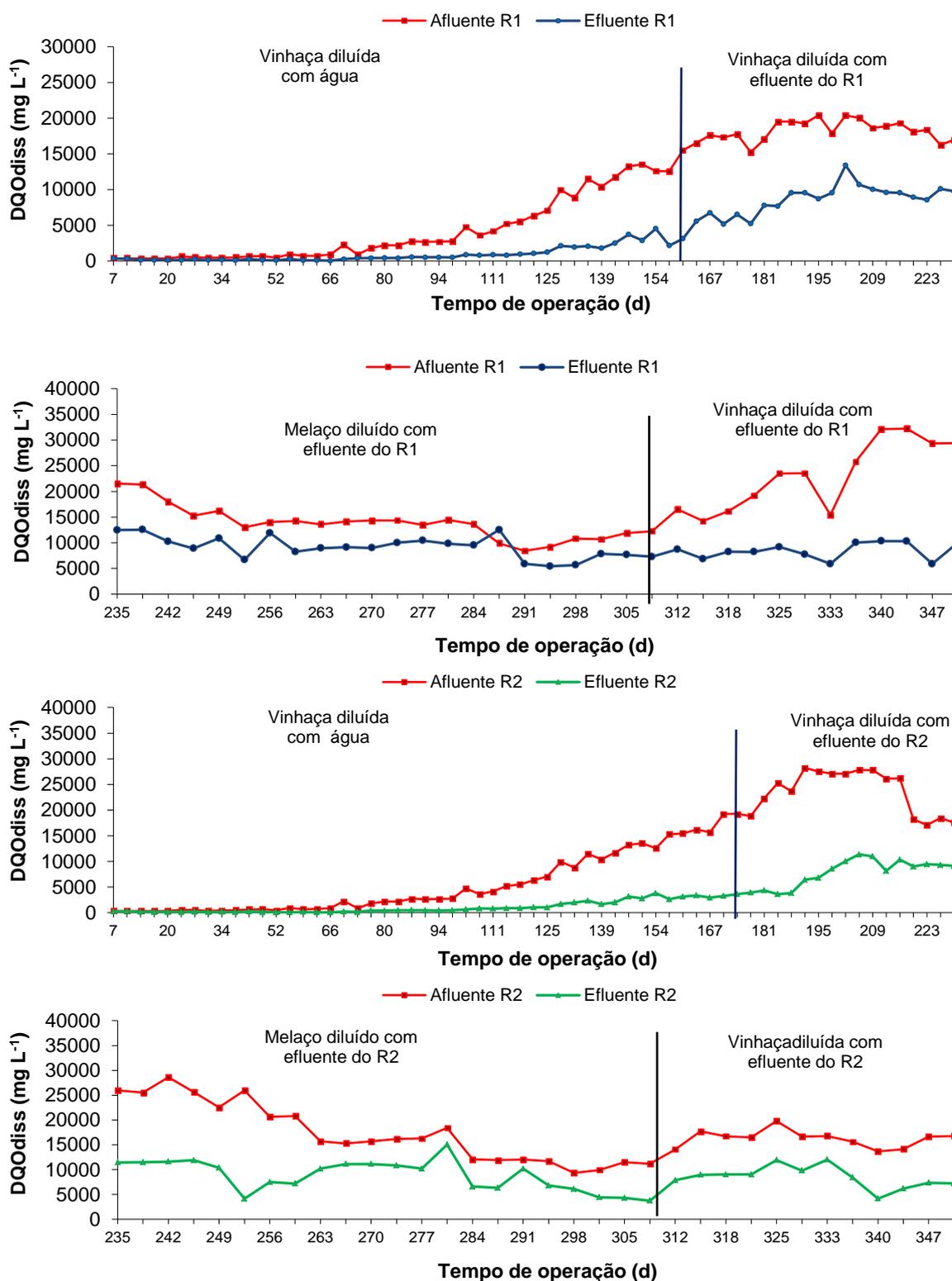


FIGURA 9. Valores de DQOdiss no afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.

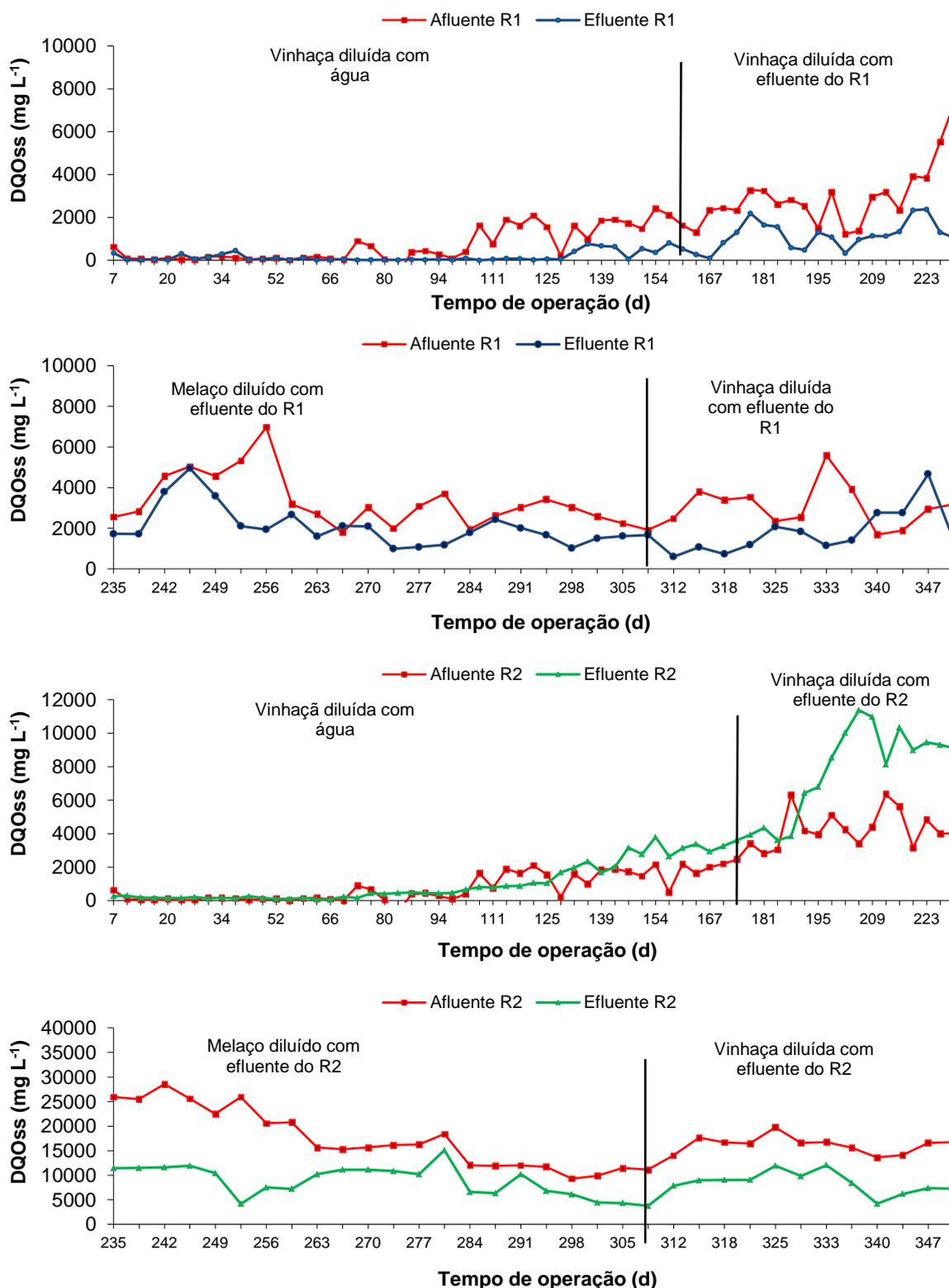


FIGURA 10. Valores de DQOss no afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.

5.2.2 Eficiência de remoção de DQO nos reatores UASB (R1 e R2).

Durante os primeiros 230 dias de operação do reator UASB, R1, utilizando como afluente a vinhaça, as eficiências de remoção variaram de 49 a 81% para a DQO_{total}, de 47 a 81% para a DQO_{diss} e de 62 a 75% para a DQO_{ss} (Tabela 8). As eficiências de remoção no reator UASB, R2, variaram de 60 a 82% para a DQO_{total}, de 59 a 81% para a DQO_{diss} e de 67 a 80% para a DQO_{ss} (Tabela 9).

As melhores eficiências de remoção de DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} da vinhaça nos primeiros 230 dias de operação, foram observadas com a aplicação de COV de 2,5 a 5,0 g DQO_{total} (L d)⁻¹, com valores médios de DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} de 81, 81 e 75% e 82, 81 e 80%, para o R1 e R2, respectivamente.

Após o início da diluição da vinhaça com os efluentes dos reatores UASB, aos 158 e 172 dias de operação, observou-se que as eficiências médias de remoção de DQO_{total} foram decrescentes para valores próximos a 50 e 60%, no R1 e R2, respectivamente (Figura 11). Isso ocorreu em virtude do acúmulo de compostos remanescentes de difícil degradação com a sucessiva reutilização dos efluentes para diluição da vinhaça.

Wolmarans e Villers (2002), para reatores UASB no tratamento da vinhaça, recomendou COV de 4 a 8 g DQO_{total} (L d)⁻¹, para que se obtenha 90% de remoção de DQO_{total}. Nessa faixa de COV, no R1 e R2 os valores médios de remoção da DQO_{total} foram de 67 a 79% (Tabelas 8 e 9). Porém, outros estudos com o tratamento da vinhaça em reatores UASB também obtiveram sucesso com eficiência de remoções inferiores a 90%. Souza *et al.* (1992) avaliou o desempenho de um reator UASB, em escala piloto, utilizando lodo granulado como inóculo no tratamento da vinhaça. O reator foi operado sob condições termofílicas, submetido a um aumento gradual de carga orgânica, obtendo uma eficiência de remoção de DQO de 72%, conseguindo atingir COV de 30 g DQO_{total} (L d)⁻¹. España-Gamboa *et al.* (2012) aplicaram COV de 7,27 a 22,16 g DQO_{total} (L d)⁻¹ em reator UASB em condições de temperatura mesofílicas, e obtiveram eficiências de remoção de DQO de 55 a 73%

Após 230 dias de operação, com a utilização do melaço, as eficiências de remoção de DQO_{total} e DQO_{diss} nos reatores UASB (R1 e R2) decresceram

(Figuras 11 e 12). Os valores médios das eficiências de remoção de DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} diminuíram para 36, 36, 42% e de 48, 47 e 48%, no R1 e R2, respectivamente (Tabelas 8 e 9).

Após 309 dias de operação dos reatores, com o início da safra 2013, iniciou-se novamente a utilização da vinhaça como afluente nos reatores R1 e R2. Os valores médios das eficiências de remoção de DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss}, nesse período aumentaram para 60, 61 e 53% no R1, e mantiveram-se no R2, com 48, 48 e 42%, respectivamente.

TABELA 8. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das eficiências de remoção (em %) da DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} dos afluente e efluentes obtidos durante a operação dos reatores UASB (R1) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R1	VINHAÇA				MELAÇO	VINHAÇA
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)	0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5	7,5 a 5,0	5,0 a 11
Tempo de operação (d)	(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 186)	(187 a 230)	(230 a 308)	(309 a 350)
DQO_{total}. c.v.	77 32	81 5	67 13	49 10	36 19	60 9
DQO_{diss}. c.v.	72 26	81 3	68 13	47 13	36 23	61 15
DQO_{ss}. c.v.	72 39	75 33	62 31	62 39	42 46	39 40

TABELA 9. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das eficiências de remoção (em %) da DQO_{total}, DQO_{diss} e DQO_{ss} dos afluente e efluentes obtidos durante a operação dos reatores UASB (R2), no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2013.

R2	VINHAÇA				MELAÇO	VINHAÇA
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)	0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5	7,5 a 5,0	5,0 a 7,0
Tempo de operação (d)	(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 193)	(194 a 230)	(231 a 308)	(309 a 350)
DQO_{total}. c.v.	70 30	82 5	79 5	60 15	48 29	48 16
DQO_{diss}. c.v.	80 22	81 3	80 4	59 17	47 37	48 22
DQO_{ss}. c.v.	76 45	80 30	74 30	67 24	48 29	42 48

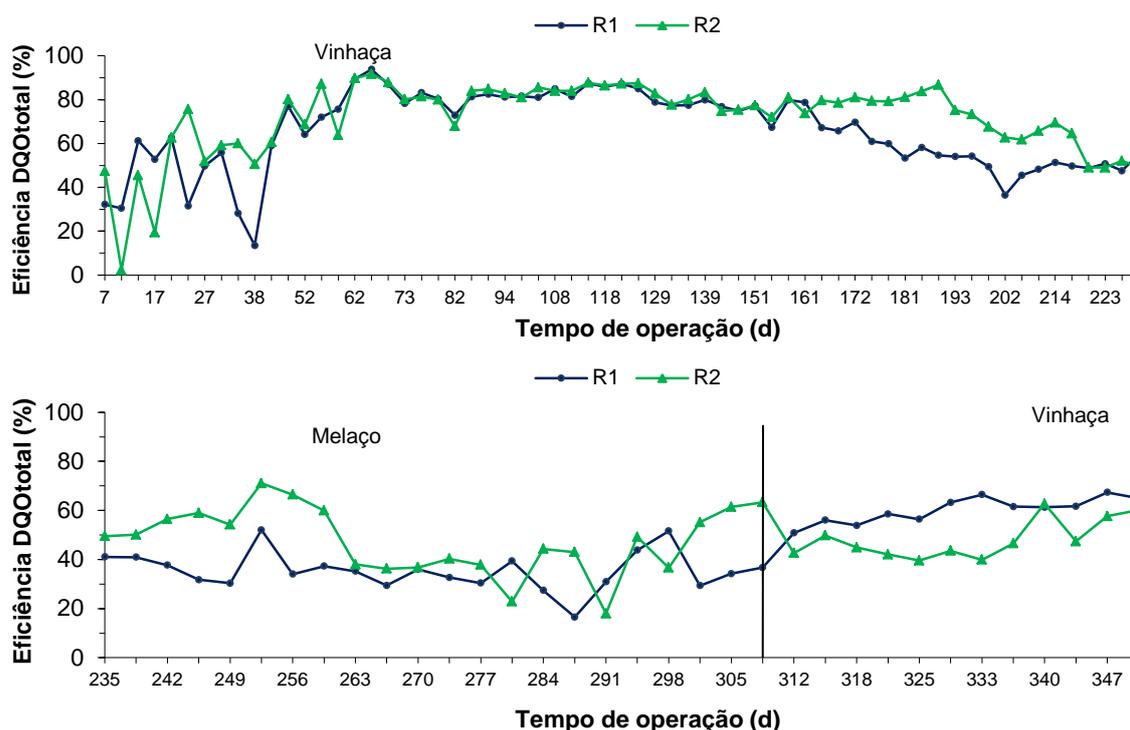


FIGURA 11. Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio total (DQOtotal) nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.

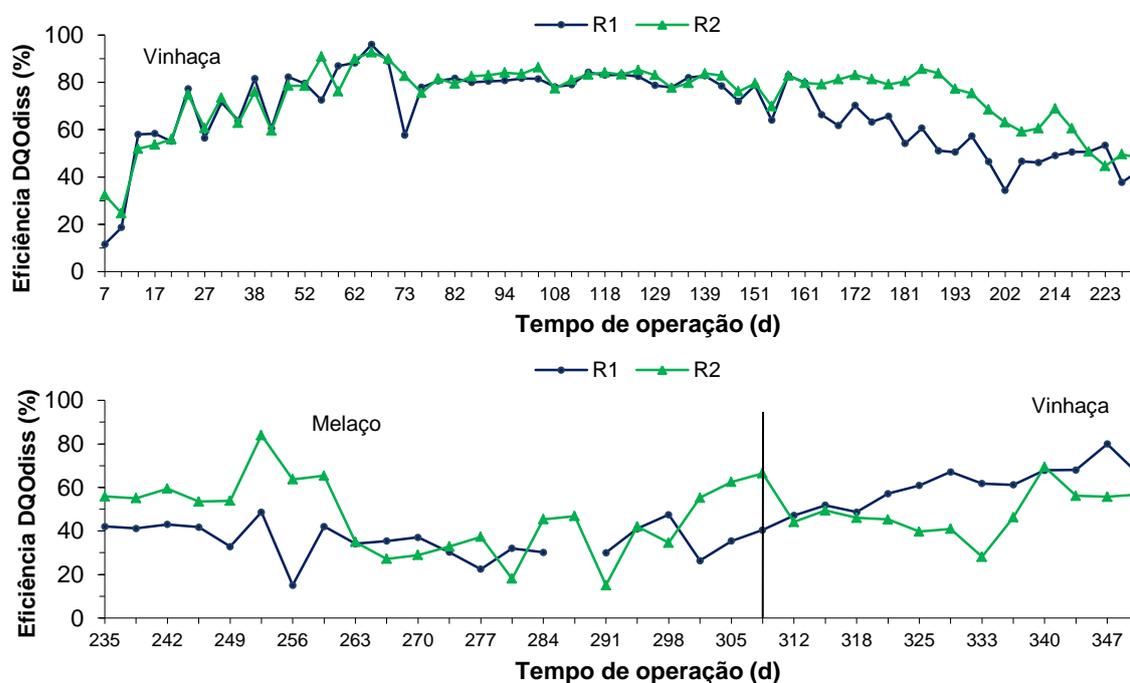


FIGURA 12. Eficiência de remoção de demanda química de oxigênio total (DQOdiss) nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.

Conforme também foi observado para a qualidade do efluente, a retomada com vinhaça na safra 2013 foi melhor no R1, mas ambos apresentaram valores de DQOtotal no efluente (Tabela 7) e de eficiência de remoção de DQOtotal (Figura 11) com características estáveis, ou seja, com coeficientes de variação (c.v.) das médias abaixo de 21% (Tabelas 6,7,8 e 9). Isto indica que com a operação dos reatores UASB alimentados com melaço na entressafra 2012/2013, foi possível preservar grande parte da atividade da microbiota do lodo para a conversão da DQO na faixa de 48 a 60% a metano.

5.3 Sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)

As concentrações médias de SST, SSV e SSF do afluente dos reatores R1 e R2 foram crescentes, durante o período de utilização da vinhaça na safra 2012, que correspondeu aos primeiros 230 dias de operação dos reatores. No R1 as concentrações médias de SST, SSV e SSF no afluente aumentaram de 139 para 1869 mg L⁻¹, de 96 para 1385 mg L⁻¹ e de 42 para 315 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 10 e Figura 13). No R2 as concentrações médias de SST, SSV e SSF no afluente aumentaram de 117 para 1951 mg L⁻¹, de 88 para 1556 mg L⁻¹ e de 29 para 395 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 11 e Figura 14).

As eficiências médias de remoção de SST nos primeiros 230 dias foram decrescentes de 64 para 43% no R1 e de 65 para 41% no R2, com o aumento da COV, de 0,2 a 7,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ no R1 e de 0,2 a 11,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ no R2. (Tabelas 10 e 11). A diminuição das eficiências de remoção de SST nas faixas de COV de 5,0 a 7,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ ocorreram em virtude do arraste de lodo, que foi resolvido com o descarte de 10% do volume da manta de lodo dos reatores, R1 e R2. As melhores eficiências de remoção de SSV foram de 71 e de 80% no R1 e R2, com a aplicação de COV na faixa de 0,2 a 2,5 g DQOtotal (L d)⁻¹.

As concentrações médias de SST, SSV e SSF do afluente do R1 com a utilização do melaço no período de entressafra de 2012/2013, foram de 5989, 4829 e 1160 mg L⁻¹, respectivamente (Tabela 10). As concentrações médias de SST, SSV e SSF do afluente do R2 foram de 5248, 4300 e 948 mg L⁻¹, respectivamente

(Tabela 11).

As eficiências médias de remoção de SST, SSV utilizando o melão mantiveram semelhantes aos valores obtidos no final da operação com vinhaça da safra 2012 e foram de 38 e 53 de 49 e 50, no R1 e R2, respectivamente (Tabelas 10 e 11). Para os SSF as eficiências aumentaram para 46%, em virtude das maiores quantidades de sais adicionados para a correção da composição de N e P dos afluentes e que podem ter precipitado ou adsorvido no lodo.

TABELA 10. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF), do reator UASB, R1, tratando vinhaça, durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melão no período de entressafra de 2012/2013.

R1		VINHAÇA				MELÃO	VINHAÇA
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)	0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5	7,5 a 5,0	5,0 a 11	
Tempo de operação (d)	(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 186)	(187 a 230)	(230 a 308)	(309 a 350)	
SST (mg L ⁻¹)	Afluente	139	549	1477	1869	5989	4337
	c.v.	129	34	47	11	57	28
	Efluente	30	201	584	1037	3637	1743
	c.v.	109	46	32	22	91	50
	Eficiência	64	65	58	43	38	61
c.v.	40	25	24	26	87	26	
SSV (mg L ⁻¹)	Afluente	96	414	1161	1385	4829	3507
	c.v.	112	44	45	13	57	29
	Efluente	19	137	350	631	2353	1463
	c.v.	98	48	29	24	88	49
	Eficiência	71	69	66	54	53	59
c.v.	44	19	21	11	39	36	
SSF (mg L ⁻¹)	Afluente	42	135	315	467	1160	830
	c.v.	215	64	60	41	61	38
	Efluente	11	64	233	411	640	280
	c.v.	166	61	51	36	77	67
	Eficiência	66	61	28	11	46	70
c.v.	39	41	86	36	46	74	

TABELA 11. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF), do reator UASB, R2, tratando vinhaça, durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R2		VINHAÇA			MELAÇO		VINHAÇA
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5	7,5 a 5,0	5,0 a 7,0
Tempo de operação (d)		(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 193)	(194 a 230)	(231 a 308)	(309 a 350)
SST (mg L ⁻¹)	Afluente	117	480	1148	1956	5248	4565
	c.v.	89	36	63	17	26	23
	Efluente	28	142	539	1100	2766	1372
	c.v.	121	50	40	19	38	59
	Eficiência	65	73	50	41	49	73
	c.v.	39	22	24	24	22	
SSV (mg L ⁻¹)	Afluente	88	355	903	1556	4300	3402
	c.v.	101	38	53	20	31	24
	Efluente	14	102	300	705	2302	1139
	c.v.	69	58	47	24	42	66
	Eficiência	80	75	63	54	50	70
	c.v.	16	22	23	12	27	12
SSF (mg L ⁻¹)	Afluente	29	125	245	395	948	1163
	c.v.	126	76	106	26	31	34
	Efluente	15	41	238	354	463	233
	c.v.	216	66	62	29	36	72
	Eficiência	50	70	11	14	46	82
	c.v.	72	35	82	44	45	19

As concentrações médias de SST, SSV e SSF do afluente do R1 e R2 com o início da safra de 2013, utilizando vinhaça foram de 4337, 3507 e 830 mg L⁻¹ e de 4565, 3402 e 1163 mg L⁻¹, respectivamente. As eficiências médias de remoção de SST, SSV e SSF após 308 dias, com o início da safra 2013 aumentaram em relação aos valores obtidos com o melaço e foram similares aos obtidos com a vinhaça da safra de 2012 e foram de 61, 70 e 70% e de 73, 70 e 82% para o R1 e R2, respectivamente.

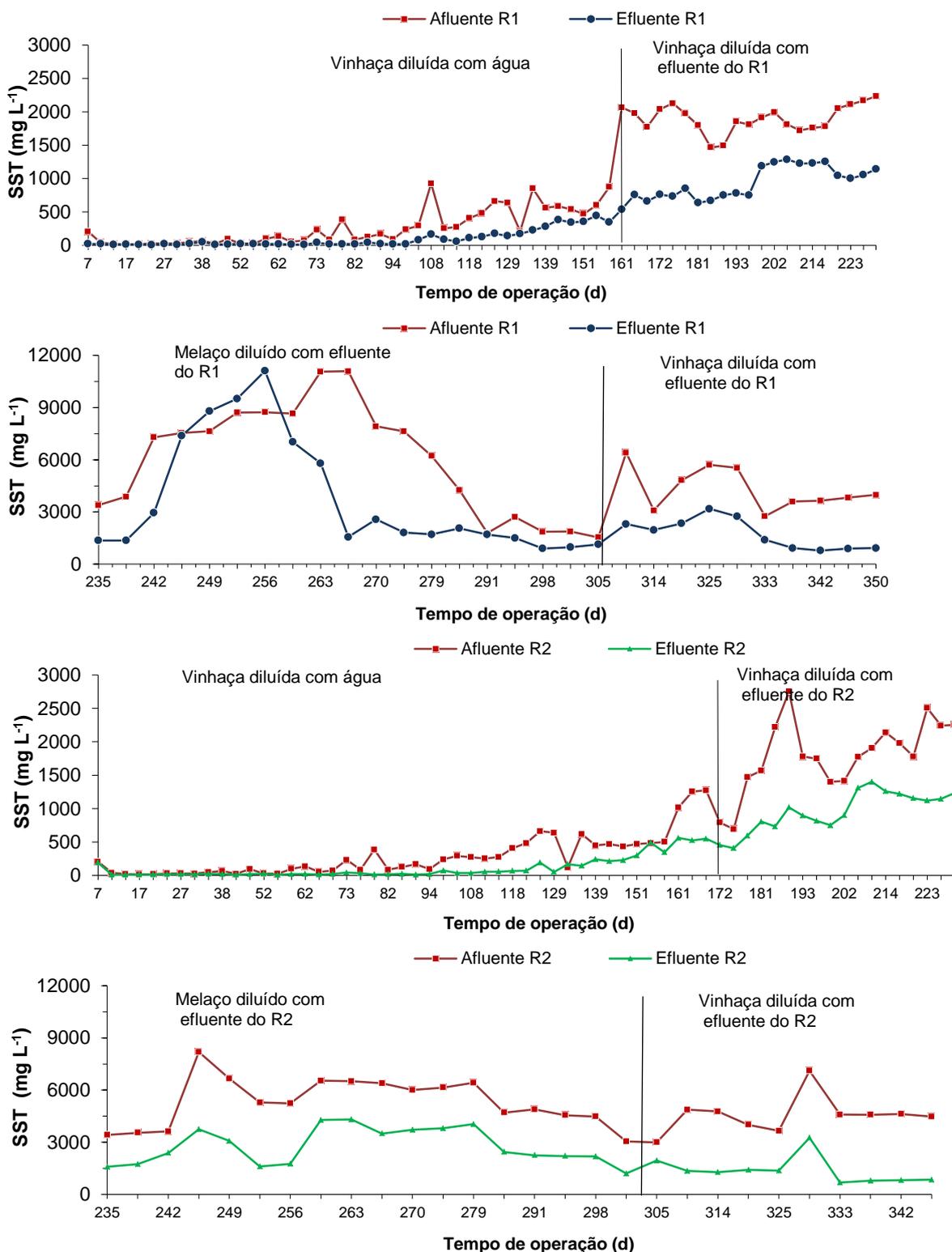


FIGURA 13. Concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizada no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melão no período de entressafra de 2012/2013.

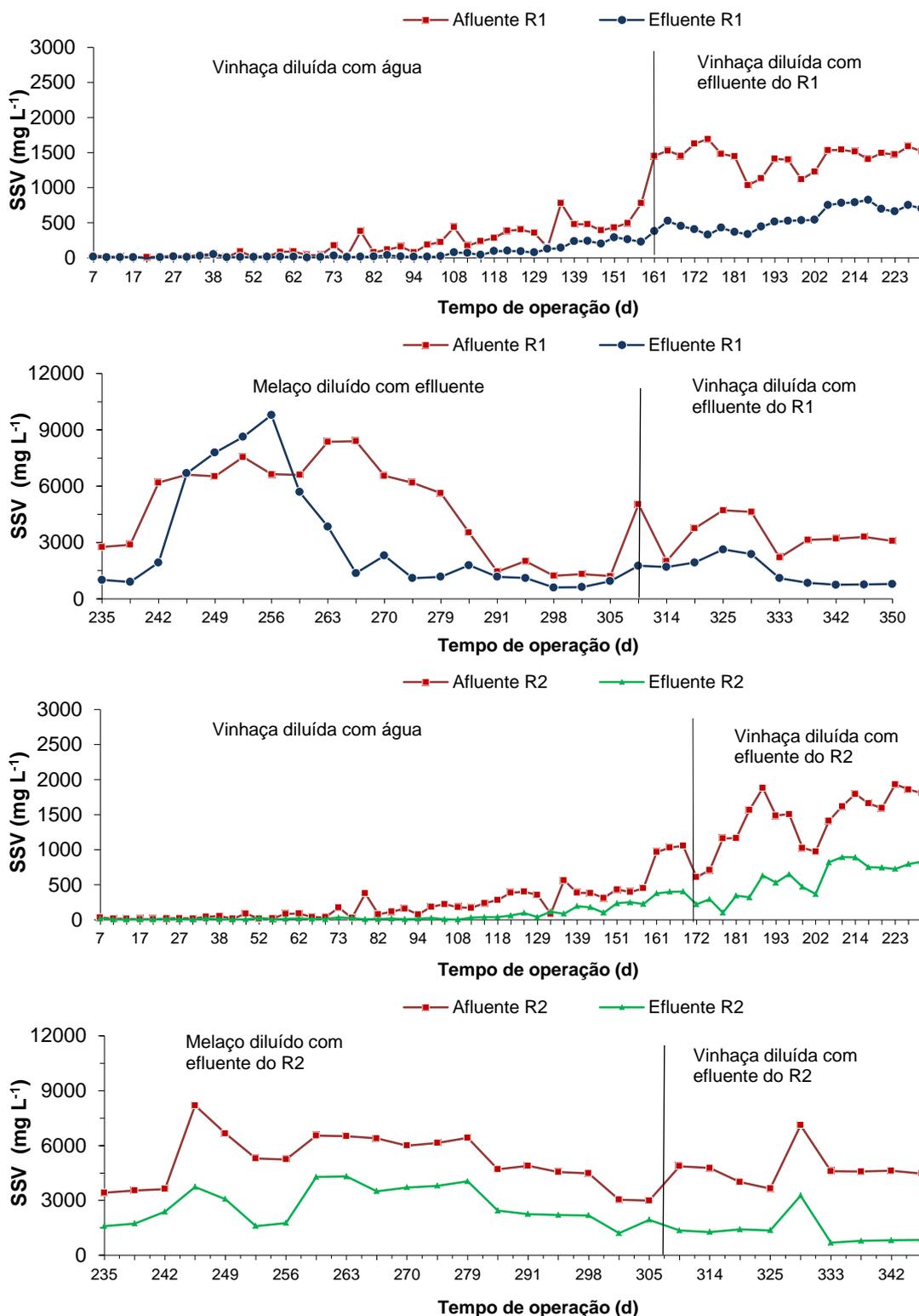


FIGURA 14. Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizada no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

5.4 pH, alcalinidade e ácidos voláteis.

Durante os primeiros 158 e 172 dias de operação dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça da safra 2012, com correção do pH utilizando NaOH e efluente dos reatores os valores médios de pH do afluente e do efluente variaram de 6,51 a 6,94 e de 7,41 a 7,89, no R1 e de 6,39 a 6,94 e de 7,52 a 7,95, no R2, respectivamente (Figura 5 e Tabela 11 e 12).

No R2, após 193 dias de operação, com aumento da COV para 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ e com TDH de 2,8 d houve redução do pH do afluente para valores abaixo de 6,0. A quantidade do efluente que estava sendo utilizado para diluição da vinhaça e correção do pH era de aproximadamente, 40% do volume do afluente. Souza *et al.* (1992) utilizaram taxa de recirculação do efluente de no mínimo 50% para manter o pH do afluente do reator UASB no tratamento termofílico da vinhaça próximo de 7,0. Portanto, após 218 dias diminuiu-se o TDH do R2 de 2,8 d para 1,8 d e com isso aumentou-se a quantidade do efluente com a diluição da vinhaça com mais de 50% do afluente, que conseqüentemente, contribuiu para correção do pH para valores próximo de 7,0 com o aumento da AT (Figura 13).

Com essas medidas de controle de pH do afluente os valores médios da relação AI/AP nos efluentes, durante os primeiros 230 dias de operação, foram baixos e aumentaram com o aumento da COV, de 0,18 a 0,35 no R1 e de 0,23 a 0,86 no R2 (Tabela 12 e 13). Segundo Ripley *et al.* (1986), os valores médios obtidos superiores a 0,3 podem indicar a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. No entanto, Foresti (1994) citou que é possível ocorrer estabilidade no processo anaeróbio com valores diferentes de 0,3; sendo prudente a verificação para cada caso em particular, o que pode ter ocorrido durante a operação do R2 com COV de 11,5 g DQO_{total} (L D)⁻¹.

Após 230 dias de operação, com a utilização do melaço no afluente, os valores médios de pH para os afluentes e efluentes foram de 7,09 e 7,35 e de 6,96 e 7,30 no R1 e R2, respectivamente (Tabela 12 e 13).

Após 308 dias de operação, com a utilização da vinhaça no período de safra 2013, os valores médios de pH do afluente e efluente foram de 6,61 e 7,59 e de 6,50 e 7,38 no R1 e R2, respectivamente.

A diluição com os efluentes permitiu manter o pH estável, com valores

próximos a 7,8 (Figura 15). Os valores de pH nos efluentes dos reatores UASB estiveram na faixa de valores considerada ótima para o desenvolvimento da microbiota metanogênica, de 6,7 a 7,8.

TABELA 12. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) do afluente e efluentes do R1 e a relação AI:AP nos efluentes do R1 obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melão no período de entressafra de 2012/2013.

R1		VINHAÇA			MELÃO VINHAÇA		
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5 7,5 a 5,0	5,0 a 11	
Tempo de operação (d)		(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 186)	(187 a 230)	(230 a 308)	(309 a 350)
pH	Afluente	6,94	6,51	6,80	6,80	7,09	6,61
	c.v.	2,7	0,3	4,4	2,8	5	3
Efluente		7,41	7,88	7,89	7,82	7,35	7,59
	c.v.	4,5	2,8	1,8	7,8	7	3
AT (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	216	781,0	2349	4828	3897	3630
	c.v.	38	31	46	17	39	81
Efluente		532	2529	4280	6100	4488	5637
	c.v.	64	20	20	29	43	23
AI (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	123	410	970	2329	2183	2307
	c.v.	56	65	26	23	29	27
Efluente		124	389	837	1695	2367	2476
	c.v.	79	35	18	41	45	30
AP (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	93	174	1379	2500	1714	1323
	c.v.	31	27	62	13	54	20
Efluente		420	2140	3493	4667	2121	3161
	c.v.	66	30	19	19	56	27
AVT (mg L ⁻¹ de CH ₃ COOH)	Afluente	158	943	1599	3050	2991	3237
	c.v.	77	44	37	6	37	30
Efluente		60	388	623	1728	2733	3302
	c.v.	48	67	23	23	45	42
AI/AP	Efluente	0,32	0,18	0,24	0,35	1,72	0,79
	c.v.	76	28	16	26	99	18
AVT/AT	Efluente	0,13	0,15	0,14	0,31	1,06	0,75
	c.v.	34	47	13	8	65	40

Os valores médios de alcalinidade total (AT), parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) dos efluentes do R1 e R2 foram crescentes com o aumento da COV de 0,2 a 7,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹, e de 0,2 a 11,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹, respectivamente (Tabelas 12 e 13 e Figuras 16, 17 e 18). As concentrações de AT, AP e AI no período aumentaram de 532 para 6100 mg L⁻¹, de 420 para 4667 mg L⁻¹,

e de 122 para 1695 mg L⁻¹, no R1, e de 558 para 6289 mg L⁻¹, de 430 para 3812 mg L⁻¹, e de 122 para 2447 mg L⁻¹, no R2.

TABELA 13. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) do afluente e efluentes do R2 e a relação AI:AP nos efluente do R2, obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R2		VINHAÇA			MELAÇO VINHAÇA		
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5	7,5 a 5,0	5,0 a 7,0
Dias		(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 193)	(194 a 230)	(231 a 308)	(309 a 350)
pH	Afluente	6,94	6,51	6,55	6,39	6,96	6,50
	c.v.	2,7	0,3	3	6	5	1
	Efluente	7,52	7,88	7,95	7,71	7,30	7,38
	c.v.	4,5	2,4	1	3	7	3
AT (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	216	781	1525	4387	4200	3629
	c.v.	38	31	63	28	34	23
	Efluente	558	2517	3715	6289	4756	4869
	c.v.	57	34	18	20	29	26
AI (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	123	606	966	3540	2662	2455
	c.v.	56	33	29	40	38	21
	Efluente	122	340	796	2477	2697	2726
	c.v.	82	45	19	28	41	30
AP (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	93	436	559	847	1538	1174
	c.v.	31	88	108	57	56	47
	Efluente	430	2177	2919	3812	1879	2143
	c.v.	55	34	26	43	57	30
AVT (mg L ⁻¹ de CH ₃ COOH)	Afluente	158	943	1878	4663	3782	3421
	c.v.	78	44	41	10	36	31
	Efluente	61	328	478	2922	3570	3728
	c.v.	43	56	16	47	40	27
AI/AP	Efluente	0,32	0,16	0,30	0,86	1,90	1,31
	c.v.	69	31	38	71	68	24
AVT/AT	Efluente	0,12	0,13	0,13	0,5	0,78	0,78
	c.v.	36	39	19	58	36	14

Portanto, nessas condições de COV, com a vinhaça diluída com o efluente houve incremento acentuado de alcalinidade de bicarbonato (AP) nos reatores UASB, o que propiciou aumento do pH no efluente e consumo dos ácidos voláteis (Figura 19), indicando a ocorrência de condições favoráveis para a conversão da matéria orgânica á metano.

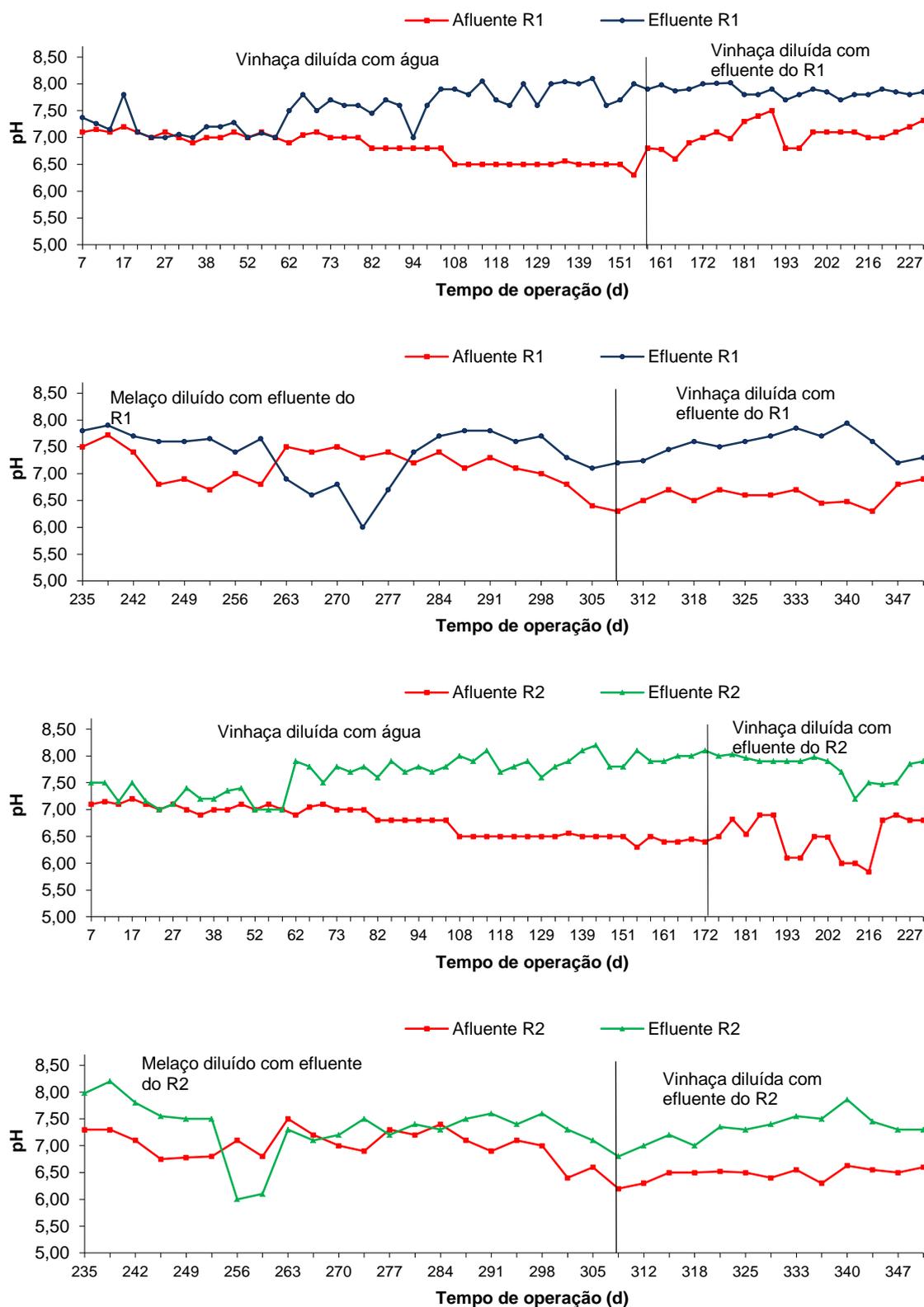


FIGURA 15. Valor de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

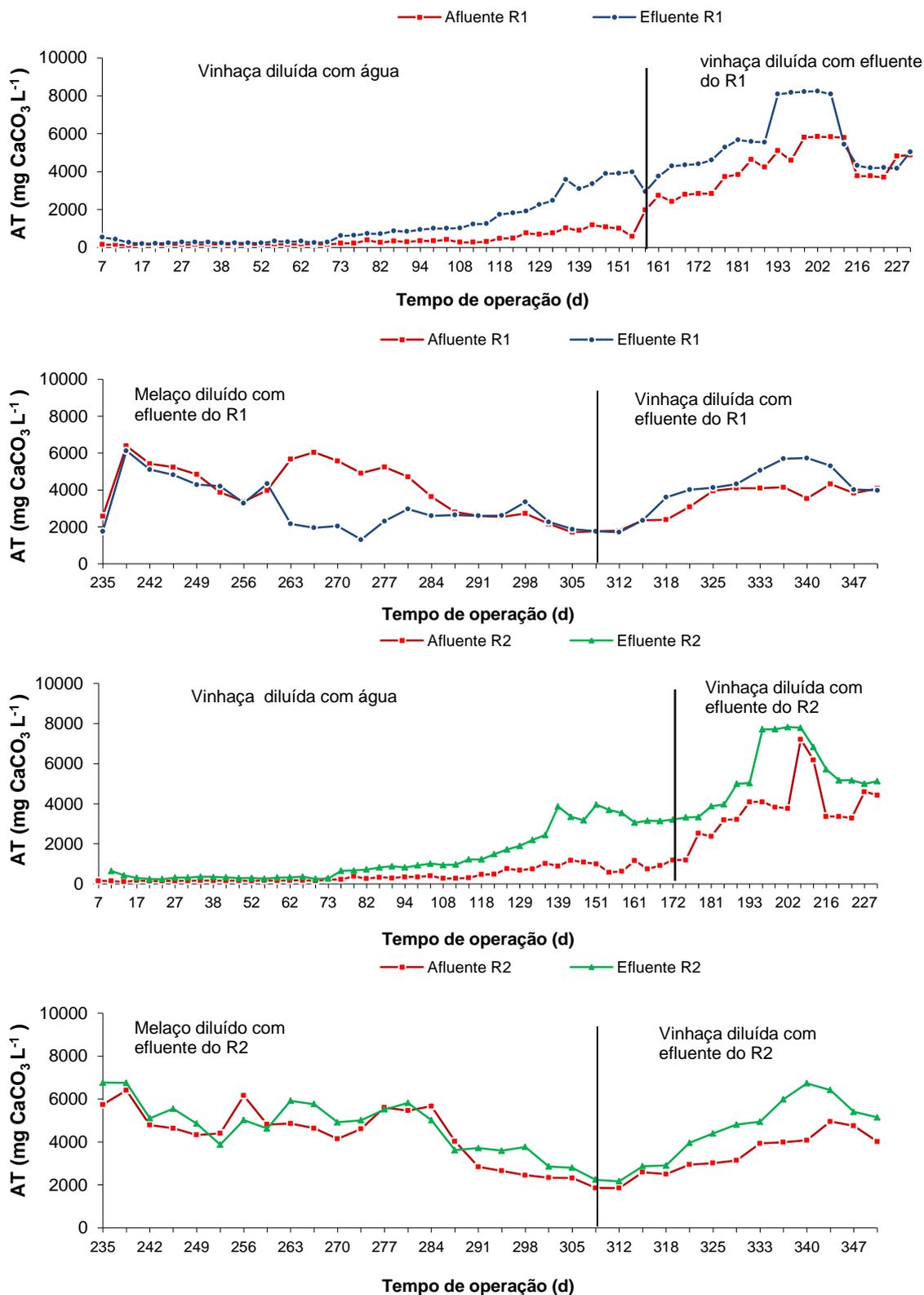


FIGURA 16. Concentrações de alcalinidade total (AT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e melaço no período de entressafra de 2012/2013.

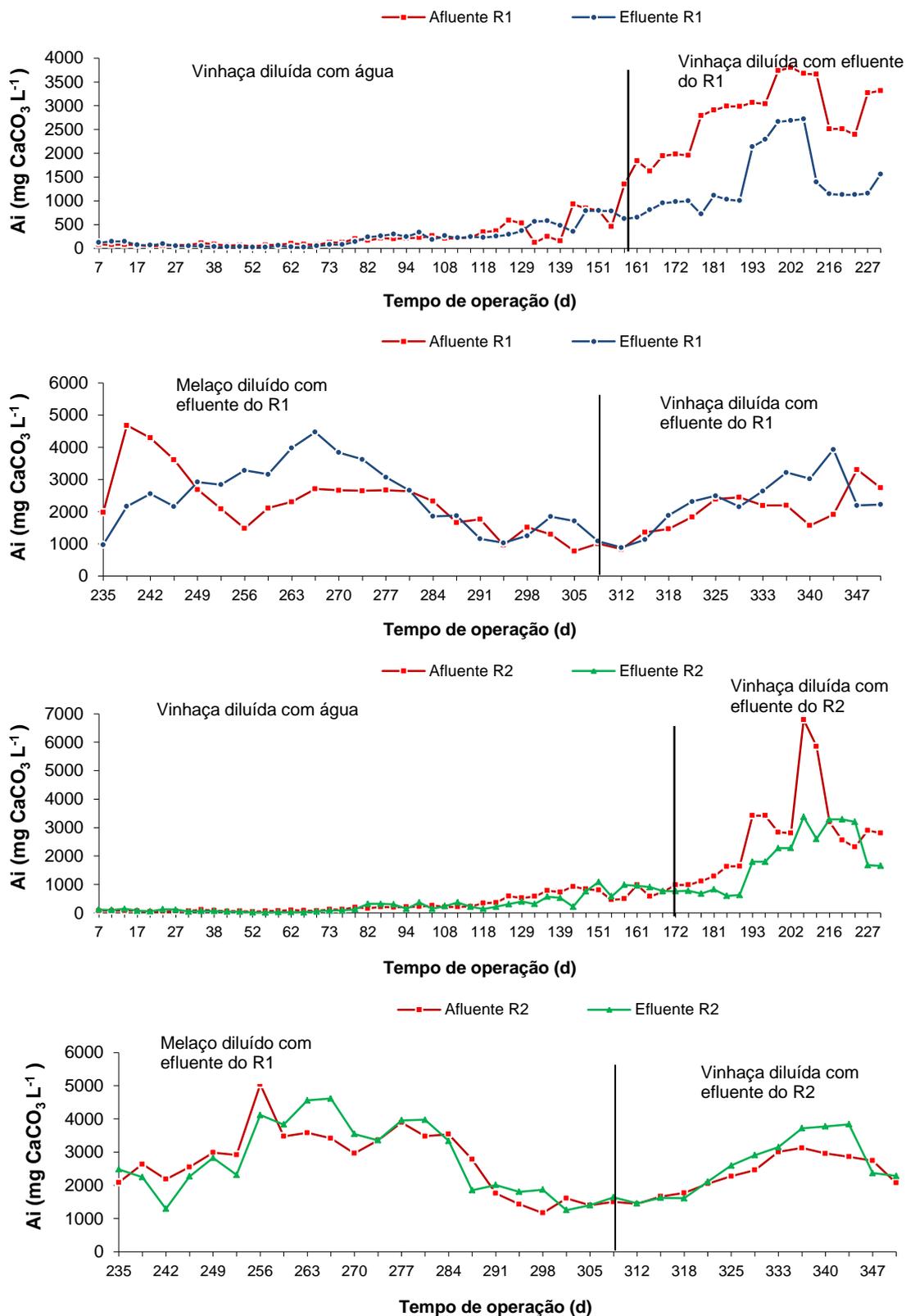


FIGURA 17. Concentrações da alcalinidade intermediária (AI) no tratamento da vinhaça dos reatores UASB (R1 e R2) nos afluentes e efluentes durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

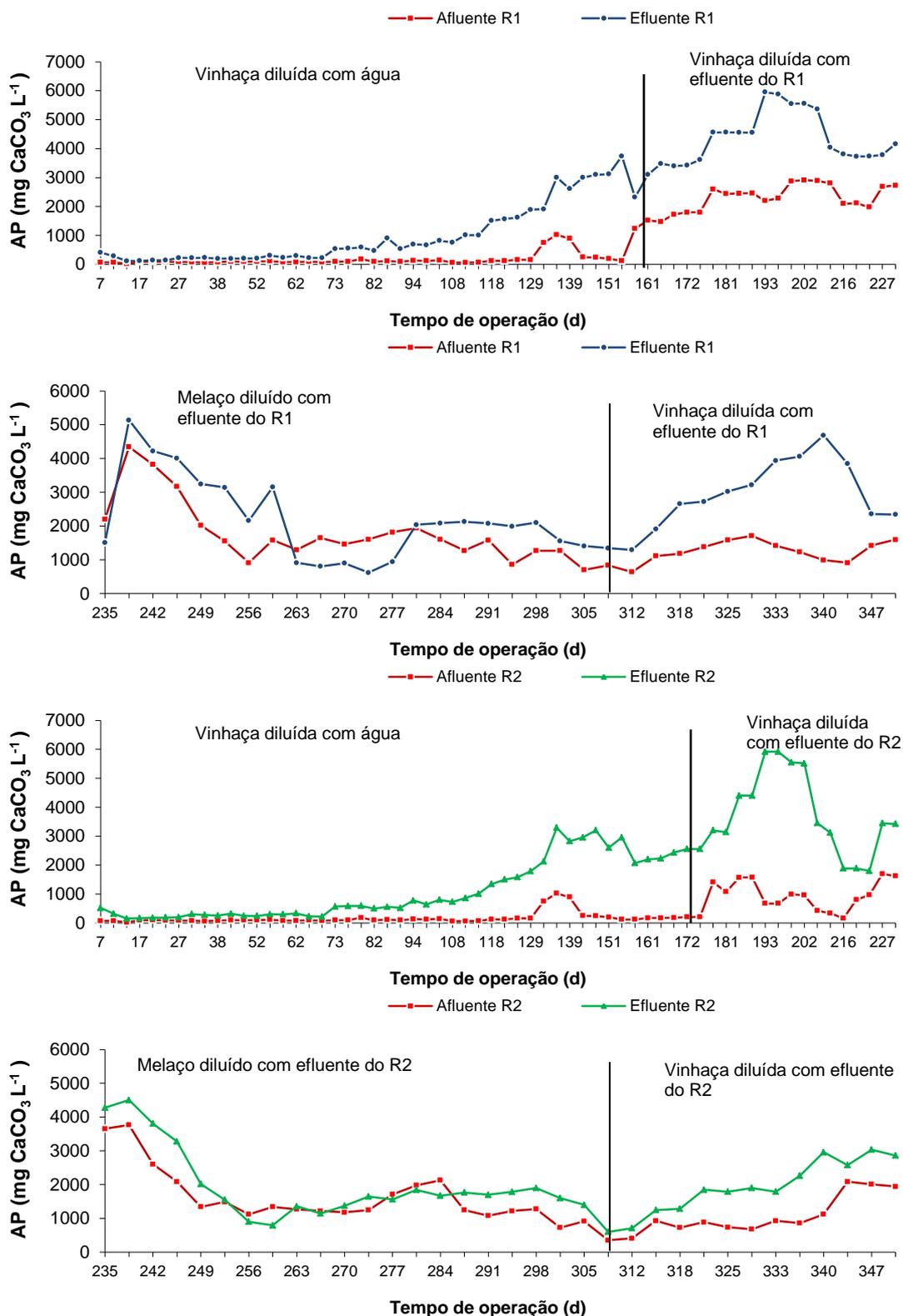


FIGURA 18. Concentração de alcalinidade parcial (AP) nos afluentes e efluentes no tratamento da vinhaça dos reatores UASB (R1 e R2) durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

Os valores de AT, AI e AP no afluente do R1 e R2, no período da entressafra, utilizando o melaço diluído com efluente foram de 3897, 2207 e 1714 mg L⁻¹ e de 4200, 2662 e 1538 mg L⁻¹, respectivamente. Nos efluentes observaram-se períodos com valores de AT e AP menores do que os do afluente e de AI maior no afluente, tanto no R1 quanto no R2 (Figura 16, 17 e 18). Isto indica que ocorreram instabilidades entre as produções de alcalinidades de bicarbonato e consumo de ácidos voláteis.

Com o início da safra de 2013 e a utilização da vinhaça novamente, os valores de AT, AI e AP do efluente do R1 e R2 foram mantidas semelhantes aos do período com melaço de 4721, 2131 e 1321 mg L⁻¹ e de 3629, 2455 e 1179 mg L⁻¹, respectivamente. Nos efluentes, as concentrações de AP e AT mantiveram-se maiores do que no afluente, no R1 e no R2, indicando recuperação das condições de estabilidade, principalmente no R1, onde houve a maior relação AI/AP (Tabela 12).

As concentrações de ácidos voláteis totais (AVT) no efluente do R1 e do R2 nos primeiros 230 dias de operação foram crescentes (Figuras 19 e 20), com os valores médios de 60 a 1728 mg L⁻¹ no R1 e de 61 a 2922 mg L⁻¹ no R2. Contudo, esses valores foram muito inferiores aos dos afluentes, os quais variaram de 158 a 4663 mg L⁻¹. Portanto, nesse período as condições predominantes favoreceram o consumo de AVT. Os aumentos da COV, para os valores mais elevados, prejudicaram esse processo e provocaram o acúmulo de AVT, prejudicando as condições de estabilidade dos reatores UASB, principalmente do R2, onde foram aplicadas as maiores COV.

Com a utilização do melaço no período da entressafra os valores de AVT no efluente do R1 e R2 aumentaram e foram de 2773 e 3570 mg L⁻¹, respectivamente, aproximando-se dos valores do afluente (Tabelas 12 e 13). Com a utilização da vinhaça, na safra 2013, esse comportamento intensificou-se (Figuras 19 e 20) e os valores médios de AVT dos efluentes do R1 e R2 aumentaram e superaram os dos afluentes, indicando a ocorrência de condições desfavoráveis para a conversão dos AVT à metano. Contudo, não houve falência dos reatores UASB, com acidificações, em virtude dos acréscimos na AP, que foram suficientes para manter os valores do pH dos efluentes acima de 7,0

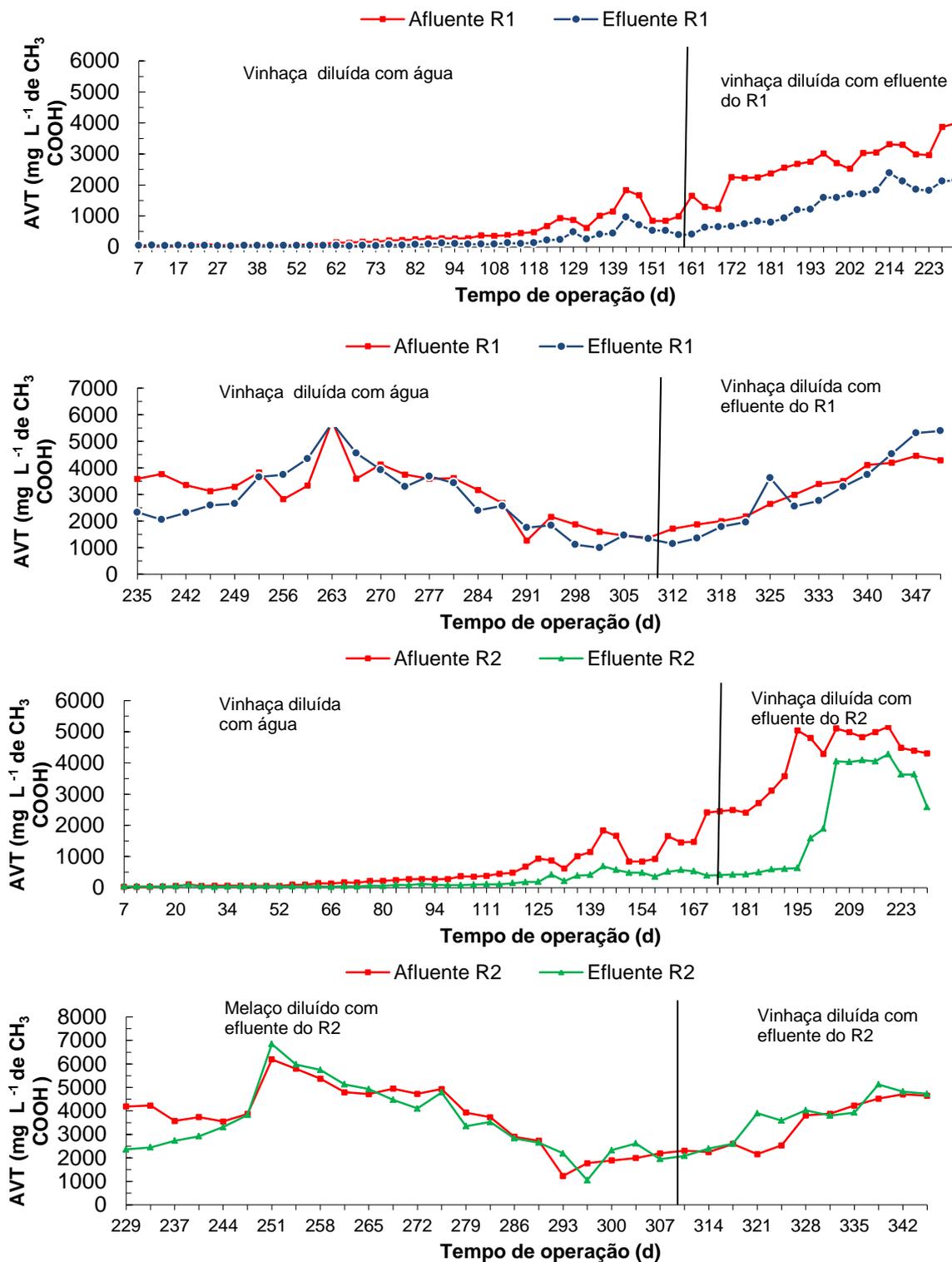


FIGURA 19. Concentração do ácidos voláteis totais (AVT) nos afluentes e efluentes no tratamento da vinhaça no reator UASB (R1 e R2) durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

As relações AI/AP e AVT/AT foram variaram de 0,32 a 1,9 e de 0,12 a 0,79 no R1 e de 0,32 a 1,72 e de 0,13 a 1,06 no R2. De acordo com Zhao e Viraraghavan (2004) a relação AVT/AT acima de 0,8 pode indicar inibição dos microrganismos metanogênicos, de 0,3 a 0,4 indica sistema instável e entre 0,1 e 0,2 adequado. Portanto, de acordo com os resultados das relações AVT/AT, o R1 e R2 operaram de forma estável com a aplicação de COV de até 7,5 g DQOtotal (L d)⁻¹, utilizando vinhaça no primeiros 230 dias de operação.

5.5 Produção e composição de biogás

As percentagens de metano no biogás decresceram de 83 para 69% e de 85 para 64%, no R1 e R2, com o aumento da COV até 7,5 e 11,5 g DQOtotal (L d)⁻¹, respectivamente, com os reatores UASB alimentados com vinhaça na safra de 2012 (Figura 22). Com a utilização do melaço no período de entressafra, as percentagens de metano no biogás decresceram de 69 para 57% e de 55 para 44%, no R1 e R2, respectivamente. No período entre 260 e 270 dias de operação foram obtidas as menores percentagens de metano no biogás, de 2% e 12%, no R1 e R2, respectivamente. Com a redução da COV para valores próximos a 5,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ nos reatores R1 e R2 (Figura 7), as concentrações de metano no biogás aumentaram para 52 e 30%, no R1e R2, respectivamente. A partir dai, até os 308 dias de operação, as concentrações de metano no biogás do R1 e R2 mantiveram-se na faixa de 40 a 60%. Com a retomada com a vinhaça, na safra de 2013, no R1 as concentrações de metano permaneceram na faixa de 50 a 60% mas decresceram até 30% (Figura 23).

A produção volumétrica de metano foi crescente com o aumento da COV, nos 230 dias iniciais de operação, atingindo valores de até 0,8 e 1,3 L CH₄ (L d)⁻¹ no R1 e R2, respectivamente (Figura 23). Com a utilização do melaço após 260 dias de operação, a produção volumétrica de metano nos reatores R1 e R2, diminuiu para valores próximos de 0,3 L CH₄ (L d)⁻¹, que pode ter ocorrido em virtude dos altos valores de AVT de aproximadamente 6000 mg L⁻¹ (Figura 21). Para evitar o colapso dos reatores as COV foram reduzidas para valores próximos a 5,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ (Figura 11), mas ainda sim, as produções o volumétricas de metano continuaram

abaixo de $0,3 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ (Figura 22). Esse valores aumentaram pouco acima de $0,3 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$, somente no R1, após a retomada com vinhaça na safra 2013.

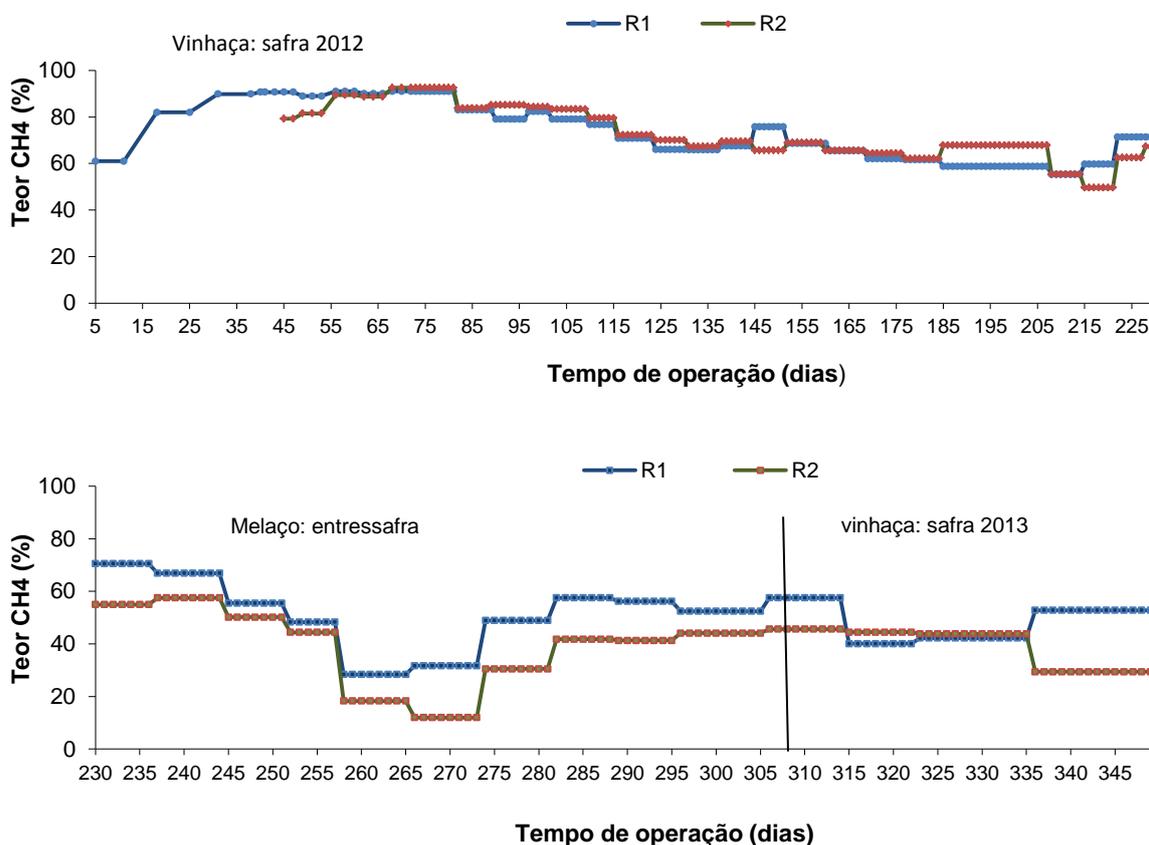


FIGURA 20. Concentração em Porcentagem de metano no biogás do tratamento anaeróbio da vinhaça e do melaço dos reatores UASB (R1 e R2) durante o período de tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

Os maiores valores médios de produção volumétrica de metano foram de $0,624$ e $0,938 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ (Tabela 14) e ocorreram com a aplicação de $7,5$ e $11,5 \text{ g DQOtotal} (\text{L d})^{-1}$, no R1 e R2, respectivamente.

A produção específica de metano foi crescente de $0,133$ a $0,190 \text{ L CH}_4 (\text{g DQOtotal removida})^{-1}$, e de $0,145$ a $0,179 \text{ L CH}_4 (\text{g DQOtotal removida})^{-1}$, no R1 e R2, com a aplicação de COV de até $7,5$ e $5,0 \text{ g DQOtotal} (\text{L d})^{-1}$, respectivamente (Tabela 14). Com a utilização do melaço a produção específica de metano diminuiu para valores médios de $0,157$ e $0,081 \text{ L CH}_4 (\text{g DQOtotal removida})^{-1}$, no R1 e R2,

respectivamente. Com a retomada com a vinhaça, na safra 2013, os valores continuavam diminuindo até 0,081 e 0,054 CH_4 ($\text{g DQO}_{\text{total}} \text{ removida}$)⁻¹, no R1 e R2, respectivamente, como consequência dos elevados valores de AVT (Tabelas 12 e

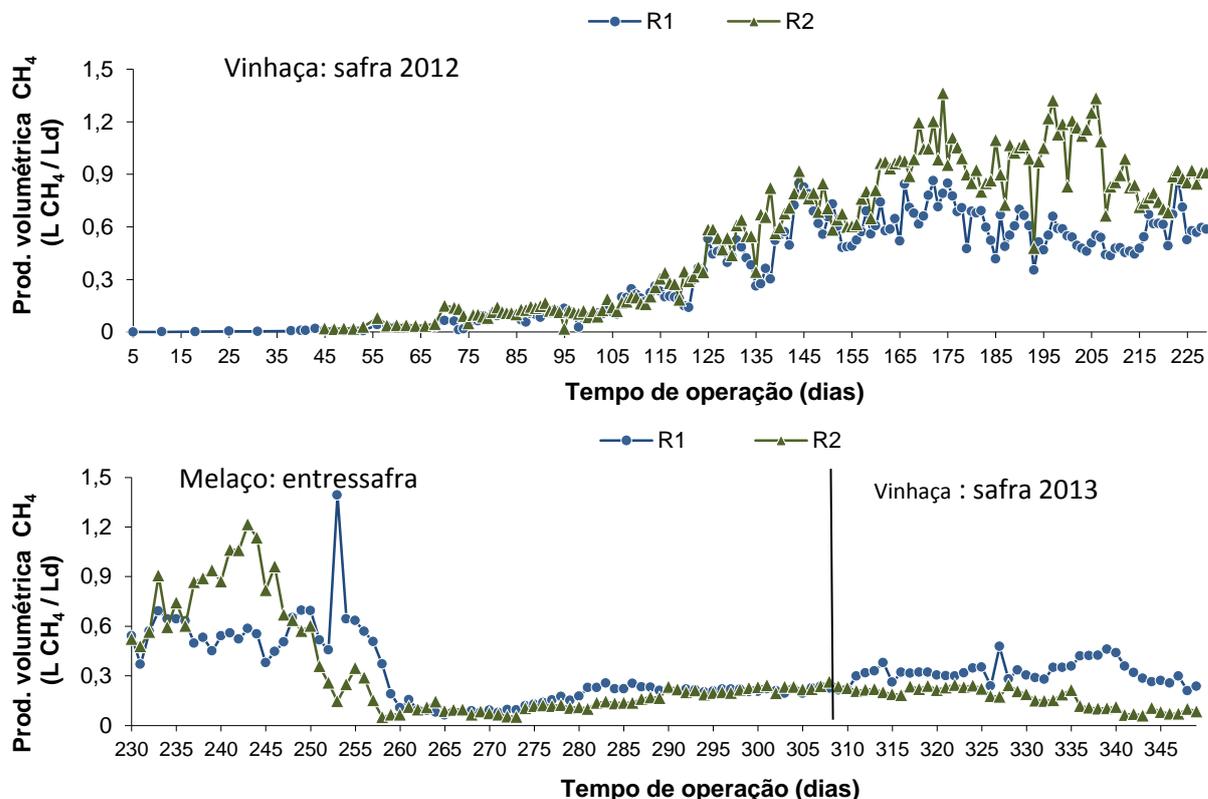


FIGURA 21. Produção volumétrica de metano durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) durante o período de tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012.

A produção específica de metano obtidas, ficaram abaixo do valor teórico, obtido estequiometricamente, de 0,35 L CH_4 ($\text{g DQO}_{\text{total}} \text{ removida}$)⁻¹ nas CNTP. Kaparaju *et al.* (2010) obtiveram valor máximo de 0,155 L CH_4 ($\text{g DQO}_{\text{total}} \text{ removida}$)⁻¹ com COV de 17,1 $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, em reator UASB em condições termofílicas, indicando que o valor máximo alcançado, no R1 de 0,19 CH_4 ($\text{g DQO}_{\text{total}} \text{ removida}$)⁻¹ com COV de 7,5 $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ pode ser considerado relevante para o projeto de reatores UASB para o tratamento da vinhaça e produção de metano em condições mesofílicas. Contudo, ainda é possível otimizar esse valor, mesmo em condições mesofílicas, pois España-gamboa *et al.* (2012) conseguiram atingir rendimento de 0,26 L CH_4 ($\text{g DQO}_{\text{total}} \text{ removida}$)⁻¹ com COV de 17,05 $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$. Melhorando o separador trifásico do reator UASB. Embora deve-se

destacar que o R1 foi mantido com produções específicas de 0,175 a 0,190 L CH₄ (g DQOtotal removida)⁻¹ por 114 dias, enquanto España-Gamboa *et al.* (2012) alcançaram e mantiveram pelo período de poucos dias. E ainda, em condições termofílicas, Souza *et al.* (1992) obtiveram produção específica de 0,37 L CH₄ (g DQOtotal removida)⁻¹, com COV de 26,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ em reatores UASB.

Souza *et al.* (1992) obtiveram produção específica de metano de 0,37 L CH₄ (g DQOtotal removida)⁻¹ com COV de 26,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ em reator UASB termofílico tratando vinhaça.

TABELA 14. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %), das produções volumétrica e específica de metano e de DQOtotal removida convertida em metano, durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça da safra 2012, e início da safra 2013, do melaço na entressafra 2012/ 2013

Reator UASB	COV (g DQOtotal (L d) ⁻¹)	CH ₄ no biogás (%)		Produção volumétrica (L CH ₄ (L d) ⁻¹)		Produção específica CH ₄ (L CH ₄ (g DQO removida) ⁻¹)		DQOtotal removida convertida em CH ₄ (%)	
			(
			c.v.		c.v.		c.v.		
R1	0,2 a 2,5	84	8	0,087	80	0,133	48	57,8	
	Vinhaça	2,5 a 5,0	68	5	0,440	43	0,175	30	50,9
		5,0 a 7,5	62	8	0,597	18	0,181	20	48,4
		7,5	70	6	0,624	19	0,190	21	54,4
	Melaço	7,5 a 5,0	52	24	0,322	70	0,157	59	53,1
	Vinhaça	5,0 a 11	47	13	0,325	19	0,081	48	19,7
R2	0,2 a 2,5	85	6	0,120	57	0,145	33	64,5	
	Vinhaça	2,5 a 5,0	69	3	0,550	34	0,179	22	51,7
		5,0 a 11,5	66	4	0,902	30	0,164	25	53,0
		11,5	61	12	0,938	22	0,115	30	41,6
	Melaço	11,5 a 5,0	39	36	0,326	38	0,081	30	22,4
	Vinhaça	5,0 a 7,0	38	19	0,163	29	0,054	38	15,5

COV- carga orgânica volumétrica

Os valores médios da DQOtotal removida convertida em metano (CH₄) obtidos nos reatores, R1 e R2 foram de 48,4 a 57,8% e de 41,6 a 64,5% com a aplicação de COV de até 7,5 e 11,5 g DQOtotal (L d)⁻¹, respectivamente, utilizando a vinhaça no período da safra de 2012 (Tabela 14). Estes valores de DQOtotal removida

convertida em metano (CH_4) foram próximos e superiores aos obtidos por Harada *et al.* (1996) que utilizaram um reator UASB de 140L sob condições termofílicas no tratamento anaeróbio da vinhaça e obtiveram valores da DQO_{total} convertida em metano, próximos de 50%.

Os menores valores médios da DQO_{total} removida convertida em metano (CH_4) foram de 22,4% e 15,5 % e ocorreram no R2, com a utilização do melaço.

Conforme citado Oliveira e Foresti (2004), a produção de metano é menor do que a prevista com base em considerações estequiométricas, em virtude das perdas de biogás na coleta e de metano dissolvido na fase líquida, cuja concentração depende da temperatura e da pressão parcial desse gás na fase gasosa (Lei de Henry). De acordo com Van Haandel e Lettinga (1994) as perdas de biogás corresponde de 20 e 50% da produção, indicando que as recuperações de metano em relação a DQO removida podem ser considerados satisfatórios.

5.6 Sólidos totais e voláteis no lodo dos reatores UASB, R1 e R2.

As concentrações de sólidos totais (ST) no lodo dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça aumentaram com a COV, no período de até 230 dias (Tabela 15), indicando que houve crescimento na manta de lodo dos reatores.

No R1, os ST aumentaram de 48,2 para 74,1 g L^{-1} , de 40,5 para 72,1 g L^{-1} , de 31,2 para 54,6 g L^{-1} , de 4,9 para 25,6 g L^{-1} e de 4,6 para 29,9 g L^{-1} , nos pontos de coleta de lodo P1, P2, P3, P4 e P5, respectivamente, com o aumento das COV aplicadas, de 0,2 a 7,5 $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ (Tabela 15).

No R2, no período de até 230 dias os ST aumentaram de aproximadamente, 45,0 para 69,0 g L^{-1} , de 42,5 para 67,0 g L^{-1} , de 30,6 para 30,8 g L^{-1} e de 4,0 para 27,2 g L^{-1} , nos pontos de coleta de lodo P1, P2, P3 P4, respectivamente, com o aumento das COV aplicadas, de 0,2 a 11,5 $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ (Tabela 16). O decréscimo nos valores de ST, nos pontos de coleta P4 e P3, do R1 e R2, respectivamente, para as COV aplicadas de 5,0 a 7,5 $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, ocorreram em virtude do descarte de 10% do volume da manta de lodo dos reatores, para evitar o arraste de SSV com o efluente.

TABELA 15. Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB R1 (figura 2), tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melaço no período de entressafra de 2012.

R1		VINHAÇA			MELAÇO VINHAÇA		
COV	0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5	11,5 a 5,0	5,0 a 11,5	
Tempo de operação (d)	(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 186)	(187 a 230)	(230 a 308)	(309 a 350)	
P1	ST	48,2	48,5	56,2	74,4	71,5	55,3
	c.v.	16,4	5,1	15,2	8,3	12,6	6,8
	SV	31,8	36,1	37,8	55,7	53,9	41,6
	c.v.	2,5	7,3	1,2	4,7	12,1	6,8
P2	ST	40,5	50,9	56,6	72,1	74,9	63,8
	c.v.	20,7	2,5	15,2	9,0	17,6	11,9
	SV	23,2	38,5	37,9	51,1	60,6	48,9
	c.v.	8,3	2,6	0,1	11,0	16,8	8,1
P3	ST	31,2	33,9	52,6	54,6	56,9	45,0
	c.v.	27,5	46,5	12,0	20,7	21,3	28,1
	SV	19,5	25,1	35,7	37,7	47,0	31,2
	c.v.	26,1	49,6	1,2	23,0	16,8	17,1
P4	ST	4,9	16,6	45,7	25,6	26,3	23,8
	c.v.	2,3	89,9	17,6	46,5	26,4	34,7
	SV	2,8	11,5	30,5	16,3	17,1	14,5
	c.v.	20,0	99,6	5,1	40,5	17,1	14,5
P5	ST	4,6	8,6	24,6	29,9	21,7	21,8
	c.v.	2,0	40,6	39,3	20,3	29,1	36,1
	SV	2,6	4,8	14,3	15,2	13,0	12,4
	c.v.	11,7	44,0	32,8	13,3	32,1	32,2

No período de 230 a 350 dias de operação com a utilização do melaço e posteriormente com a volta do tratamento da vinhaça, as concentrações de ST no lodo dos reatores UASB, R1 e R2 diminuíram (Tabelas 15 e 16), indicando que houve redução na manta de lodo dos reatores.

A relação SV/ST do lodo do R1 variou de 0,67 a 0,75 no P1, de 0,58 a 0,81 no P2, de 0,63 a 0,78 no P3, de 0,58 a 0,68 no P4 e de 0,53 a 0,60 no P5 (Tabela 17). No R2 a relação SV/ST variou de 0,65 a 0,80 no P1, de 0,56 a 0,76 no P2, de 0,58 a 0,69 no P3, de 0,55 a 0,68 no P4 (Tabela 18). As altas relações SV/ST evidenciam a predominância de matéria orgânica no lodo, e conseqüentemente a presença de microrganismos, considerando-se as altas conversões de DQO à metano observadas no R1 e R2. (OLIVEIRA, 1997).

TABELA. 16. Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB R1 (figura 2), tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV) durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do tratamento com o melaço no período de entressafra de 2012.

R2		VINHAÇA			MELAÇO VINHAÇA		
COV		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5 a 11,5	5,0 a 7,0	
Dias		(0 a 115)	(116 a 147)	(148 a 193)	(194 a 230)	(231 a 308)	(309 a 350)
P1	ST	45,0	49,5	58,1	69,9	72,6	57,1
	c.v	0,8	10,4	26,9	22,0	13,5	22,1
	SV	29,1	37,3	40,8	51,9	57,9	43,3
	c.v	20,9	11,6	23,5	296,9	13,9	22,0
P2	ST	42,5	47,7	45,0	67,0	65,6	55,8
	c.v	2,4	5,3	4,9	13,7	14,5	4,2
	SV	23,7	33,9	30,9	51,2	50,0	40,5
	c.v	1,9	74,9	2,4	12,5	14,4	6,2
P3	ST	30,6	25,5	35,4	30,8	32,2	37,7
	c.v	8,3	73,4	18,2	26,6	7,6	34,0
	SV	17,8	18,1	23,5	20,1	21,1	24,0
	c.v	5,8	79,1	30,4	26,4	10,5	48,5
P4	ST	4,0	9,2	21,3	27,2	22,4	19,9
	c.v	3,8	48,1	33,1	28,2	23,8	14,6
	SV	2,3	5,2	12,0	17,3	15,5	11,8

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 2006, para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for inferior a 0,70. Assim, observou-se que o lodo foi estabilizado, principalmente nos pontos de coleta superiores, P4 e P5 do R1 e no P3 e P4 do R2. Portanto, o descarte de lodo, quando houver necessidade, deverá ser realizado a partir do P3, no R1 e do P4 no R2, que possui a relação SV/ST inferior a 0,7 e está estável para disposição final.

TABELA 17. Valores médios e coeficientes de variação (c.v em %) da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB, R1 e das taxas de carregamento no lodo (TCL) durante o tratamento da vinhaça safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R1		VINHAÇA			MELAÇO VINHAÇA		
COV		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5	11,5 a 5,0	5,0 a 7,0
P1	SV/ST	0,67	0,74	0,68	0,75	0,75	0,75
	c.v.	19	2	14	4	4	3
P2	SV/ST	0,58	0,76	0,68	0,71	0,81	0,77
	c.v.	13	0	15	2	2	5
P3	SV/ST	0,63	0,73	0,68	0,69	0,78	0,74
	c.v.	1	3	13	11	6	7
P4	SV/ST	0,58	0,64	0,68	0,66	0,65	0,62
	c.v.	18	18	4	11	10	9
P5	SV/ST	0,58	0,56	0,59	0,53	0,60	0,58
	c.v.	14	4	7	28	8	10
	TCL (gDQO (g SV d) ⁻¹)	0,16	0,27	0,38	0,42	0,35	0,42

COV- carga orgânica volumétrica

TABELA 18. Valores médios e coeficientes de variação (c.v em %) da relação SV/ST do lodo da manta do reator UASB, R2 e das taxas de carregamento no lodo (TCL) durante o tratamento da vinhaça safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R2		VINHAÇA			MELAÇO VINHAÇA		
COV		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5	11,5 a 5,0	5,0 a 7,0
P1	SV/ST	0,65	0,75	0,71	0,74	0,80	0,76
	c.v.	20	1	4	2	2	5
P2	SV/ST	0,56	0,71	0,69	0,76	0,76	0,73
	c.v.	1	6	7	1	4	2
P3	SV/ST	0,58	0,69	0,65	0,65	0,66	0,62
	c.v.	3	8	12	0	11	18
P4	SV/ST	0,57	0,55	0,57	0,63	0,68	0,60
	c.v.	24	6	9	4	8	15
	TCL (gDQO (g SV d) ⁻¹)	0,15	0,27	0,57	0,67	0,56	0,43

COV- carga orgânica volumétrica

As taxas de carregamento orgânico no lodo (TCL) foram crescentes de 0,16 a 0,42 g DQO (g SV d)⁻¹ no R1 e de 0,15 a 0,67 g DQO (g SV d)⁻¹ no R2. De acordo com Chernicharo (2005), a TCL durante a partida de reatores anaeróbios deve ser de 0,05 a 0,15 g DQO (g SV d)⁻¹, dependendo do efluente tratado. As cargas devem ser aumentadas gradativamente, em função da eficiência do sistema e podem atingir valores de até 2,0 g DQO (g SV d)⁻¹

5.7 Teores de N e P nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)

A suplementação de nitrogênio, fósforo e potássio diminui os efeitos de possíveis cargas de choque e previne a flotação de grânulos em reatores UASB (SINGH *et al.*, 1999). Dentre as diversas formulações possíveis para suplementação de fósforo e potássio, o KH₂PO₄ é recomendado em virtude da capacidade de tamponamento (SINGH *et al.*, 1999). A vinhaça de cana-de-açúcar possui altas concentrações de íons potássio, aproximadamente 5 g L⁻¹ (RIBAS; FORESTI, 2010.) e mesmo assim utilizou-se como fonte de fósforo o KH₂PO₄, pois segundo Chen *et al.* (2008) raramente são reportados efeitos tóxicos do potássio sobre a microbiota de reatores anaeróbios, além dele ser pouco removido nos reatores anaeróbios e portanto poderá ser aproveitado na fertirrigação com o efluente tratado.

Os valores médios de NK e P-total no afluente, em virtude da suplementação, foram crescentes, de 56 a 470 mg L⁻¹ e de 18 a 71 mg L⁻¹, nos reatores R1 e R2, respectivamente, durante a safra de 2012 (Tabelas 18 e 19). No período de entressafra com a utilização do melaço, os valores médios de NK e P-total no afluente foram de 510 e 80 mg L⁻¹ e de 574 e 94 mg L⁻¹, respectivamente. Com a utilização da vinhaça no início da safra de 2013, os valores médios de NK e P-total no afluente aumentaram para 437 e de 74 mg L⁻¹ e de 431 e de 84 mg L⁻¹, no R1 e R2, respectivamente (Tabelas 19 e 20).

As relações DQO:N:P no afluente variaram de 350:4,8:0,8 a 350:7,4:1,7, no R1 e R2, para as COV superiores a 2,5 g DQOtotal (L d)⁻¹. Estes valores estão próximos aos preconizados por Chernicharo (2007) para que sejam atendidas as necessidades dos microrganismos na fermentação metanogênica.

No efluente dos reatores R1 e R2, os valores de NK e P-total, foram inferiores aos observados no afluente, e variaram de 40 a 367 mg L⁻¹ e de 15 a 51 mg L⁻¹, respectivamente, durante a safra de 2012.

No período de entressafra com a utilização do melaço, os valores médios de NK e P-total no efluente também foram inferiores aos observados no afluente, no R1 foram de 473 e 57 mg L⁻¹, respectivamente, e no R2 foram de 493 e 68 mg L⁻¹, respectivamente. Com a utilização da vinhaça no início da safra de 2013, os valores médios de NK e P-total no efluente do R1 foram de 321 e 57 mg L⁻¹, respectivamente, e do R2 foram de 354 e 66 mg L⁻¹, respectivamente (Tabelas 19 e 20).

TABELA 19. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiência de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK) e do fósforo total (P-total), do reator UASB R1, obtidos durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R1	COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)	VINHAÇA				MELAÇO VINHAÇA	
		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5	7,5 a 5,0	5,0 a 11,5
NK (mg L ⁻¹)	Afluente	56	144	345	470	510	437
	c.v.	56	28	48	22	27	33
	Efluente	44	99	280	365	473	321
	c.v.	39	33	53	20	15	4
	Eficiência	29	40	36	27	19	21
	c.v.	66	60	33	53	53	89
P-total (mg L ⁻¹)	Afluente	18	52	65	51	80	74
	c.v.	113	6	37	46	54	32
	Efluente	15	46	44	30	57	57
	c.v.	138	5	47	40	38	45
	Eficiência	18	5	34	44	29	18
	c.v.	122	138	70	44	60	176

COV: carga orgânica volumétrica

As eficiências médias de remoção de NK e P-total foram de 17 a 40% e de 5 a 44%, respectivamente nos reatores R1 e R2. Segundo Oliveira *et al.* (1997), um dos mecanismos de remoção de nitrogênio e fósforo pode ser a formação de estrovita (Mg NH₄ PO₄) e vivianita (Fe PO₄.8 H₂O) precipitadas e retidas na manta de lodo.

Como as eficiências de remoção de N e P foram de maneira geral, baixas, os remanescentes no efluente foram altos e assim com a aplicação dos reatores UASB

nas usinas, poderão ser aproveitados na fertirrigação sem prejuízos, ou até com ganhos, em virtude da suplementação do afluente com N, P e K.

TABELA 20. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiência de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK) e de fósforo total (P-total), do reator UASB R1, obtidos durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R2		VINHAÇA				MELAÇO	VINHAÇA
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5	11,5 a 5,0	5,0 a 7,0
NK (mg L ⁻¹)	Afluente	56	144	338	476	574	431
	c.v.	56	28	29	15	36	16
	Efluente	40	113	265	367	493	354
	c.v.	40	18	47	14	21	12
	Eficiência	29	23	29	26	24	17
	c.v.	70	70	48	63	52	18
P-total (mg L ⁻¹)	Afluente	18	58	71	63	94	84
	c.v.	26	17	12	48	56	18
	Efluente	16	51	47	45	68	66
	c.v.	109	7	43	53	55	28
	Eficiência	16	10	44	38	34	33
	c.v.	125	159	55	46	49	71

COV: carga orgânica volumétrica

5.8 Teores de macro e micronutrientes nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)

Durante os primeiros 230 dias de operação as concentrações médias de Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu no afluente dos reatores UASB, R1 e R2 variaram em virtude dos aumentos graduais das COV aplicadas (Tabelas 21 e 22).

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

As concentrações de potássio (K) no efluente dos reatores R1 e R2 foram similares às do afluente (Tabelas 21 e 22). A fração sólida da vinhaça é constituída principalmente de matéria orgânica e elementos minerais, e o K representa cerca de 20% dos elementos presentes e constitui o elemento limitante para a definição da dose a ser aplicada nos solos (MARQUES, 2006). Portanto, o potássio disponível no

efluente e o NK, P-total, Fe e Mn retido no lodo poderão ser utilizados para a adubação e fertirrigação, e assim, substituir parte da adubação mineral e diminuir os custos de produção.

As concentrações médias de Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn e Cu no efluente do R1 e R2 foram de até 6,39; 12,94; 41; 336; 3,34; 1,41; 1,36 e 0,85 mg L⁻¹ e de 8,68; 12,02; 38,0; 33,6; 1,70; 1,12 e 0,56 mg L⁻¹, respectivamente (Tabelas 21 e 22)

TABELA 21. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Zn e Cu nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB R1, obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R1		VINHAÇA			MELAÇO VINHAÇA		
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 7,5	7,5	7,5 a 5,0	5,0 a 11,5
Ca	Afluente	1,32	2,62	4,28	8,31	7,05	7,01
	c.v.	39	38	88	62	54	11,23
(mg L ⁻¹)	Efluente	1,31	2,42	3,0	6,25	6,39	5,79
	c.v.	42	37	68	63	48	20
Mg	Afluente	0,89	3,88	10,37	16,10	7,65	9,63
	c.v.	62	25	45	78	66	22
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,80	3,10	8,25	12,94	8,65	9,85
	c.v.	66	34	52	39	68	39
K	Afluente	4,0	17,0	25,0	8,0	39,0	28,0
	c.v.	53	47	66	32	52	46
(mg L ⁻¹)	Efluente	4,0	13,0	22,0	9,0	41,0	24,0
	c.v.	52	69	81	23	50	48
Na	Afluente	84	149	135	96	325	154
	c.v.	72	32	81	90	61	35
(mg L ⁻¹)	Efluente	93	123	143	127	336	223
	c.v.	60	35	84	92	37	36
Fe	Afluente	1,49	2,53	3,42	5,60	3,95	8,08
	c.v.	54	43	59	96	43	44
(mg L ⁻¹)	Efluente	1,13	0,72	1,00	2,52	3,34	4,47
	c.v.	58	77	24	40	38	27
Mn	Afluente	0,22	0,64	1,00	1,69	1,56	1,68
	c.v.	46	49	63	78	62	14
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,33	0,43	0,56	1,05	1,41	1,21
	c.v.	54	19	20	35	60	31
Zn	Afluente	0,65	0,78	0,68	1,43	0,37	1,59
	c.v.	79	40	101	77	64	130
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,69	0,75	1,13	1,36	0,31	1,85
	c.v.	91	39	112	98	63	101
Cu	Afluente	0,70	0,53	0,22	0,25	0,04	0,17
	c.v.	166	37	71	77	316	22
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,85	0,61	0,25	0,23	0,04	0,14
	c.v.	160	39	63	51	300	51

COV: carga orgânica volumétrica

TABELA 22. Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações de Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Zn e Cu nos afluentes e efluentes e respectivas eficiências de remoção em %, do reator UASB R2, obtidos no tratamento da vinhaça durante a safra de 2012 e início da safra de 2013 e do melaço no período de entressafra de 2012/2013.

R2		VINHAÇA				MELAÇO VINHAÇA	
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		0,2 a 2,5	2,5 a 5,0	5,0 a 11,5	11,5	11,5 a 5,0	5,0 a 7,0
Ca	Afluente	1,32	2,62	4,01	11,79	6,92	7,01
	c.v.	39	38	27	24	55	18
(mg L ⁻¹)	Efluente	1,44	2,13	3,82	8,68	6,43	6,35
	c.v.	64	30	51	51	52	31
Mg	Afluente	0,89	3,88	5,50	14,67	7,45	10
	c.v.	62	25	19	35	65	35
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,83	3,29	5,95	12,02	8,35	9
	c.v.	62	34	29	43	60	34
K	Afluente	4,0	17,0	19,0	9,0	39,0	28,0
	c.v.	52	47	68	13	42	30
(mg L ⁻¹)	Efluente	4,0	14,0	17,0	8,0	38,0	26,0
	c.v.	56	36	50	30	49	42
Na	Afluente	90	134	211	157	315	198
	c.v.	76	37	14	50	54	71
(mg L ⁻¹)	Efluente	87	108	278	198	336	239
	c.v.	20	22	31	60	32	30
Fe	Afluente	1,49	2,53	3,78	4,43	6,01	7,91
	c.v.	54	43	31	38	95	42
(mg L ⁻¹)	Efluente	1,40	0,57	1,89	2,56	6,11	4,64
	c.v.	128	14	77	87	106	41
Mn	Afluente	0,22	0,59	1,18	2,73	1,52	1,78
	c.v.	48	31	13	23	60	0,33
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,42	0,40	0,53	1,70	1,47	1,24
	c.v.	74	69	37	57	54	23
Zn	Afluente	0,63	0,88	0,66	0,82	1,06	2,03
	c.v.	82	35	43	36	125	94
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,71	0,77	0,69	1,12	0,47	1,71
	c.v.	83	43	49	108	116,04	110
Cu	Afluente	0,93	0,60	0,22	0,21	0,08	0,15
	c.v.	166	24	58	68	201	56
(mg L ⁻¹)	Efluente	0,50	0,56	0,44	0,24	0,11	0,13
	c.v.	184	43	52	71	110	47

COV: carga orgânica volumétrica

6. CONCLUSÃO

Com a operação dos reatores UASB em condições mesofílicas alimentados com vinhaça e submetidos ao aumento gradual de carga orgânica volumétrica (COV) até 7,5 e 11,5 g DQOtotal (L d)⁻¹, as maiores eficiências de remoção da DQOtotal foram, respectivamente, de 81% e 82%, com a aplicação de COV de 2,5 a 5,0 g DQOtotal (L d)⁻¹.

A maior conversão de DQOtotal da vinhaça em metano foi de 0,185 L CH₄ (g DQOtotal removida)⁻¹, após 140 dias de operação, com valores médios de COV entre 5,0 e 7,5 g DQOtotal (L d)⁻¹.

O melaço de cana de açúcar diluído foi uma opção para a manutenção dos reatores UASB em funcionamento na entressafra, com COV de até 11,5 g DQOtotal (L d)⁻¹, enquanto os ácidos voláteis totais estiveram abaixo de 3000 mg L⁻¹.

A utilização dos efluentes para a diluição da vinhaça e do melaço permitiu corrigir o pH do afluente, sem a necessidade de adição de hidróxido de sódio, com COV de até 11,5 g DQOtotal (L d)⁻¹.

A conversão anaeróbia da vinhaça e do melaço em reatores UASB resulta na produção de metano, de lodo estabilizado e de efluente de melhor qualidade. O metano pode ser utilizado como fonte de energia nos processos industriais e os nutrientes da vinhaça, do melaço e os adicionados para suplementar o tratamento anaeróbio podem ser reciclados através do uso do efluente na fertirrigação e do lodo na adubação.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2013. **Árvore do conhecimento cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>> Acesso em: 01 jul. 2013.

AKARSUBASI, A. T.; INCE, O.; OZ, N. G.; KIRDAR, B. INCE, B. K. Evaluation of performance, acetoclastic methanogenic activity and archaeal composition of full scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters. **Process Biochemistry**, Kansas, v. 41, n. 1, p. 28-35, 2006.

ANDRADE, G. V. N. de. **Projeto de estrutura de controle para uma planta de produção de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química.) 2008, 114 p., Escola de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ANDRADE NETO, C. O. **Sistemas simples para tratamento de esgotos sanitários**: experiência brasileira. Rio de Janeiro: ABES, p. 301, 1997

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

BATSTONE, D. J.; HERNANDES, L. A. Hydraulics of laboratory and full-scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 9, n. 3, p. 387-391, 2005.

BRASIL (2006). Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA no 375**, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário, Brasília, 2006.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, n.10, p.4044-4064, 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**: princípios do tratamento biológico em águas residuárias. 2.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG., 2007. 380p.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**: princípios do tratamento biológico em águas residuárias. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1997. 246p.

CORAZZA, R.I. Impactos ambientais da vinhaça: controvérsias científicas e lock-In na fertirrigação?. In: CONGRESSO DA SOBER, 44, 2006, Fortaleza, Ceará, Brazil. No. 147314. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (SOBER), 2006.

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

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

ESPAÑA-GAMBOA, E. I.; MIJANGOS-CORTÉS, J. O.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G. MALDONADO, J. A. D.; ALZATE-GAVIRIA, L. M. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 5, n. 1, p. 82, 2012.

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

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

GAO, M.; SHE, Z.; JIN, C. Performance evaluation of a mesophilic (37°C) upflow anaerobic sludge blanket reactor in treating distiller's grains wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, p. 808-813, 2007.

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

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; SAWYER, C. L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 55, n. 5, p. 448-453, 1983.

KAPARAJU, P., SERRANO, M., & ANGELIDAKI, Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Applied Energy**, Oxford, v. 87, n.12, p. 3779-3783, 2010.

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

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

LEMOS, J.C.M.; TANCREDO, M. O. de. **Uma análise comparativa entre o difusor e a moenda na extração da sacarose**. 2010. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade de Franca, Franca, 2010.

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

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

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

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.

OLIVEIRA, R. A. de; VAZOLLER, R.F.; FORESTI, E. Sludge bed characteristics of UASB reactors: growth, activity, microbial structure and chemical composition of granules. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANAEROBIC DIGESTION, 8., 1997, Sendai, Japan. **Proceedings...** Sendai, Japan: IAWQ/JSWE, v.2, p. 524-531, 1997.

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

PACHECO, T. F. **Fermentação alcoólica com leveduras de características floculantes em reator tipo torre com escoamento ascendente**. 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PARNAUDEAU, V.; CONDOM, N.; OLIVER, R.; CAZEVIEILLE, P.; RECOUS, S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, n. 6, p. 1553-1562, 2008.

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

RIBAS, M. M.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 15, n.3, p.275-282, 2010.

RIBAS, M. M. F. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operando em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas**. 2007. 175 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

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

RODRIGUES, G. S., CAMPANHOLA, C. Sistema integrado de avaliação de impacto ambiental aplicado a atividades do Novo Rural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 38, n. 4, 445-451, 2003.

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

SCHMIDT, J. E. E.; AHRING, B. K. Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 42, n. 2-3, p. 457- 462. 1994.

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

SILVA, V. L. **Estudo econômico das diferentes formas de transporte de vinhaça em fertirrigação na cana-de-açúcar**. 2009. 40 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, Jaboticabal, 2009.

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

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

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Vanderbilt Archae Press, 1995.

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

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

VAN HAANDEL, A. Influence of the digested COD concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. **Water Science Technology**, London, v. 30, n. 8, p. 23-24, 1994.

VAN LIER, J. B., HULSBEEK, J., STAMS, A. J., & LETTINGA, G. Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implications for reactor start-up and operation. **Bioresource technology**, Barking, v. 43, n. 3 p. 227-235, 1993.

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

VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55° C) e submetido ao aumento progressivo da carga orgânica**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

WANG, W.; XIE, L.; LUO, G.; ZHOU, Q.; LU, Q. . Optimization of biohydrogen and methane recovery within a cassava ethanol wastewater/waste integrated management system. **Bioresource Technology**, Barking, v. 120, p 165-172, 2012

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

WOLMARANS, B.; VILLIERS, G. H. Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery wastewater. **Water SA**, Gezina, v. 28, n. 1, p 63-68, 2002.

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