

TRATAMENTO DA VINHAÇA EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço... 11 / 08 / 05
Ass.: <i>lesan</i>

Elisabeth dos Santos Gaspar Damiano

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Silva

São Carlos
2005



DEDALUS - Acervo - EESC



31100052244

Class.	TESE - EESC
Num.	11786
Conto	T213/05
Sysno.	1456855

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

D158t

Damiano, Elisabeth dos Santos Gaspar
Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio de leito
fluidificado / Elisabeth dos Santos Gaspar Damiano. --
São Carlos, 2005.

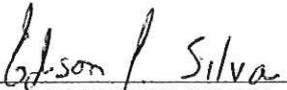
Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2005.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Silva.

1. Vinhaça. 2. Processo anaeróbio. 3. Biofilme.
4. Leito fluidificado. 5. Suporte. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Ecólogo **ELISABETH DOS SANTOS GASPAR DAMIANO**

Dissertação defendida e julgada em 30-05-2005 perante a Comissão Julgadora:



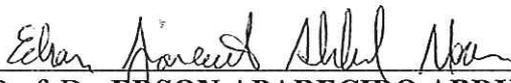
Prof. Dr. **EDSON LUIZ SILVA (Orientador)**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovada.



Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovada



Prof. Dr. **EDSON APARECIDO ABDUL NOUR**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADA



Prof. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

A Antonio Roque, companheiro de todos os momentos e a meus filhos Maíra e Rafael, por existirem em minha vida.

“Se sabes pouco, também amas pouco. O amor é filho do Conhecimento. O amor arde tanto mais quanto mais profundo for o Conhecimento. Saber Perfeito e Amor Perfeito devem ser a mesma coisa”.

(Leonardo da Vinci)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Silva, primeiramente pelo incentivo a meu retorno à carreira acadêmica, pela orientação dedicada, paciência, otimismo e principalmente pela grande amizade demonstrada em momentos cruciais desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco Antonio Rocco Lahr e Prof. Dr. José Roberto Campos, pela confiança depositada.

Ao Prof. Dr. Wu Hong Kwong e Prof. Dr. Marlei Barboza, pelas sugestões e críticas na qualificação.

A Prof. Dra. Maria Bernadete A. Varesche e Iolanda Duarte (Tininha), pela ajuda com a microbiologia estudada.

Ao técnico Oscar da Silva, pela disponibilidade com os equipamentos e solução de quaisquer problemas no laboratório.

Ao Prof. Titular Eugênio Foresti pela oportunidade de participação no Projeto Temático “Desenvolvimento, Análise, Aprimoramento e Otimização de Reatores Anaeróbios para Tratamento de Águas Residuárias”.

A Prof. Elisabete Mattos Moraes do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP, pelas análises de ácidos voláteis por cromatografia.

Ao Sr. Nelson Gallo, do Instituto de Física da EESC – USP, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao amigo Leandro Takano Sader, pelo apoio, pela ajuda incondicional em todos os momentos no laboratório e principalmente pela grande amizade, responsável por momentos de descontração valiosos.

A amiga e companheira de laboratório Fabiana, pela paciência, ajuda nas análises e pelos momentos compartilhados durante o convívio.

A amiga Mariana, pelos ensinamentos das rotinas de laboratório e principalmente pelo eterno bom humor.

Aos demais colegas de laboratório, Giselle, Luciana, Camilla e Hélio, pelo companheirismo e bons momentos.

A minha irmã Fernanda, pelo incentivo sempre e pela ajuda incondicional em todos os momentos de minha vida.

Ao meu pai e tia pelas lições diárias de vida e a minha mãe pela proteção que rompe fronteiras.

Ao meu irmão Carlos Alberto (Lalo), por sua disponibilidade na ajuda de problemas práticos durante o mestrado e por estar sempre por perto.

Aos meus filhos Maíra e Rafael, pelo amor, ensinamentos e por compreenderem e respeitarem os meus momentos.

Ao meu marido, Antonio Roque, por surgir em minha vida e enriquecê-la a cada momento.

A CNPq pelo apoio financeiro, através da bolsa de mestrado concedida.

A FAPESP pelo apoio financeiro, durante a pesquisa, através do Projeto Temático.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
SIMBOLOGIA	vii
ABREVIATURAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 A VINHAÇA	4
3.1.1 Generalidades	4
3.1.2 Composição da vinhaça	6
3.1.3 Formas de disposição e tratamento da vinhaça	10
3.1.4 A vinhaça como fertilizante	15
3.1.5 Efeitos ambientais da vinhaça	17
3.2 REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO	19
3.2.1 Biofilme	21
3.2.2 Tratamento de águas residuárias em reatores anaeróbios de leito expandido/fluidificado	24
3.2.3 Tratamento anaeróbio da vinhaça	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 ÁGUA RESIDUÁRIA	33
4.2 INÓCULO	34
4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	34
4.4 FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME PARA DIFERENTES SUPORTES	35
4.5 REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO	36
4.6 INOCULAÇÃO E PARTIDA DO REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO	39
4.7 DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO	40
4.8 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS NA DEGRADAÇÃO DA VINHAÇA	44
5.2 FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME PARA DIFERENTES MATERIAIS SUPORTE	56
5.2.1 Análise do biofilme para partículas de poliamida	57
5.2.2 Análise do biofilme para partículas de nylon	58
5.2.3 Análise do biofilme para partículas de poliestireno	59
5.3 INOCULAÇÃO DO REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO	60
5.4 DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO	61
5.4.1 Remoção de DQO	61

5.4.2 Demais parâmetros cinéticos	72
5.4.3 Caracterização microbiológica do biofilme anaeróbio em partículas de poliestireno em diferentes concentrações	76
5.4.4 Análise da formação de biogás	80
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	81
6.1 CONCLUSÕES	81
6.2 SUGESTÕES	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
8. ANEXO	89

88

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1	Reator anaeróbio de leito fluidificado	36
Figura 4.2	Topo do reator	37
Figura 4.3	Vista lateral da seção de distribuição	38
Figura 4.4	Difusor de fluxo de alimentação	38
Figura 5.1	Variação de DQO em função do tempo para a concentração de 1984 mg/L	44
Figura 5.2	Variação de DQO em função do tempo para a concentração de 2827 mg/L	45
Figura 5.3	Variação de DQO em função do tempo para a concentração de 3800 mg/L	45
Figura 5.4	Variação de DQO em função do tempo para a concentração de 6354 mg/L	46
Figura 5.5	Variação de DQO em função do tempo para a concentração de 7395 mg/L	46
Figura 5.6	Variação de DQO em função do tempo para a concentração de 10705 mg/L	47
Figura 5.7	Variação de DQO em função do tempo para a concentração de 15872 mg/L	47
Figura 5.8	Velocidade da reação em função da concentração da vinhaça	49
Figura 5.9	Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 1984 mg/L de DQO	51
Figura 5.10	Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 2825 mg/L de DQO	51
Figura 5.11	Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 3800 mg/L de DQO	52
Figura 5.12	Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 6354 mg/L de DQO	52

Figura 5.13	Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 7395 mg/L de DQO	53
Figura 5.14	Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 10705 mg/L de DQO	53
Figura 5.15	Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 15872 mg/L de DQO	54
Figura 5.16	Parâmetro cinético específico de primeira ordem estimado em função da concentração da vinhaça	55
Figura 5.17	Velocidade de reação em função da concentração da vinhaça	56
Figura 5.18	Fotos de MEV para partículas de poliamida	57
Figura 5.19	Fotos de MEV para partículas de nylon	58
Figura 5.20	Fotos de MEV para partículas de poliestireno	60
Figura 5.21	Varição da vazão efluente em reator anaeróbio de leito fluidificado	62
Figura 5.22	Varição da DQO em função do tempo em reator anaeróbio de leito fluidificado	63
Figura 5.23	Remoção de DQO em todas as fases do reator	63
Figura 5.24	Varição da COV em função do tempo	66
Figura 5.25	Varição da COV_{rv} em função do tempo	66
Figura 5.26	Varição da COV_{esp} em função do tempo	67
Figura 5.27	Varição do pH com o tempo para todas as fases do reator	73
Figura 5.28	Varição da alcalinidade à bicarbonato em função do tempo para todas as fases do reator	74

Figura 5.29	MEV para partículas de poliestireno (Fase II) com aumento de 5000x	77
Figura 5.30	MEV para partículas de poliestireno (Fase IV) com aumento de 5000x	78
Figura 5.31	MEV para partículas de poliestireno (Fase V) com aumento de 5000x	78
Figura 5.32	MEV para partículas de poliestireno (Fase VI) com aumento de 5000x	79
Figura 5.33	MEV para partículas de poliestireno (Fase VII) com aumento de 5000x	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Valores de DQO para vinhaça proveniente de diferentes tipos de mostos em mg/L	5
Tabela 3.2	Valores de DBO para vinhaça proveniente de diferentes tipos de mostos em mg/L	5
Tabela 3.3	Composição química da vinhaça proveniente de diferentes mostos	8
Tabela 3.4	Composição média (g/L) das vinhaças de mosto oriundas da produção de açúcar demerara e de açúcar branco	10
Tabela 3.5	Destruição das possibilidades de tratamento da vinhaça	12
Tabela 3.6	Equivalência entre 1 m ³ de vinhaça com alguns fertilizantes minerais	16
Tabela 3.7	Referências industriais para o reator anaeróbio de leito fluidificado	21
Tabela 3.8	Características do tratamento anaeróbio da vinhaça obtida de melaço usando reatores maiores que 1000 L	28
Tabela 4.1	Características físico-químicas da vinhaça utilizada no experimento	33
Tabela 4.2	Parâmetros usados no reato de leito fluidificado	39
Tabela 4.3	Frequência de análises durante todas as fases do reato	41
Tabela 5.1	Valores médios de pH e sólidos voláteis totais obtidos ao final dos ensaios cinéticos	48
Tabela 5.2	Velocidade da reação para concentração da vinhaça analisada	48
Tabela 5.3	Equações obtidas de DQO em função do tempo e coeficientes de correlação para cada concentração de vinhaça analisada	50
Tabela 5.4	Equações da velocidade específica de utilização de substrato observadas para cada concentração de vinhaça analisada	50

Tabela 5.5	Parâmetro cinético específico de primeira ordem estimado para cada concentração de vinhaça	54
Tabela 5.6	Resultado obtidos no reator em circuito fechado	61
Tabela 5.7	Resultados médios de parâmetros obtidos para cada faixa de concentração de vinhaça aplicada no reator com partículas de poliestireno	68
Tabela 5.8	Dados experimentais de reatores anaeróbios no tratamento da vinhaça	69
Tabela 5.9	Resultados obtidos para a Fase VI (7652 mg/L) e Fase VIII (15874 mg/L) do reator	70
Tabela 5.10	Valores médios de pH fluente e efluente para cada concentração aplicada	74
Tabela 5.11	Valores médios obtidos para alcalinidade à bicarbonato no reator	75
Tabela 5.12	Valores médios obtidos para alcalinidade à ácidos voláteis e ácidos orgânicos voláteis	76
Tabela 5.13	Valores de sólidos voláteis totais medidos ao final de cada concentração	77
Tabela A .1	Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 1984 mg/L	90
Tabela A .2	Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 2827 mg/L	91
Tabela A .3	Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 3800 mg/L	92
Tabela A .4	Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 6354 mg/L	93
Tabela A .5	Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 7395 mg/L	94
Tabela A .6	Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 10705 mg/L	96
Tabela A .7	Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 15872 mg/L	98

Tabela A .8	Valores de pH durante a operação contínua do reator anaeróbio de leito fluidizado preenchido com partículas de poliestireno.	100
Tabela A .9	Valores de DQO e eficiência de redução durante a operação contínua do reator anaeróbio de leito fluidizado preenchido com partículas de poliestireno.	104
Tabela A .10	Valores de vazão de alimentação durante a operação contínua do reator anaeróbio de leito fluidizado preenchido com partículas de poliestireno	108
Tabela A .11	Valores de concentração de alcalinidade à bicarbonato durante a operação contínua do reator	111
Tabela A .12	Valores de ácidos voláteis e ácidos orgânicos voláteis durante a operação contínua do reator.	113

SIMBOLOGIA

DQO	Demanda química de oxigênio	(ML ⁻³)
DBO	Demanda biológica de oxigênio	(ML ⁻³)
H₀	Altura da massa de partículas em leito fixo	(L)
H_f	Altura da massa de partículas em leito fluidificado	(L)
M	Massa de partículas usada no reator	(M)
SST	Sólidos suspensos totais	(ML ⁻³)
SSV	Sólidos em suspensão voláteis	(ML ⁻³)
V	Volume do reator	(L ³)
V_{mf}	Velocidade de mínima fluidificação	(LT ⁻¹)
COV_a	Carga orgânica volumétrica aplicada	(M.L ⁻³ .T ⁻¹)
COV_{rm}	Carga orgânica volumétrica remanescente	(M.L ⁻³ .T ⁻¹)
COV_{rv}	Carga orgânica volumétrica removida	(M.L ⁻³ .T ⁻¹)
COV_{esp}	Carga orgânica volumétrica específica	

ABREVIATURAS

SEMA	Secretaria Especial do Meio Ambiente
OMS	Organização Mundial de Saúde
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
UASB	Reator anaeróbio de manta de lodo
TDH	Tempo de detenção hidráulica
HMDS	Hexametildisilazani
RALF	Reator anaeróbio de leito fluidificado

RAHLF

Reator anaeróbio horizontal de leito fluidificado

MEV

Microscopia eletrônica de varredura

RESUMO

DAMIANO, E.S.G. (2005). *Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidificado*. São Carlos – SP, 114p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator anaeróbio de leito fluidificado na degradação da vinhaça de cana-de-açúcar, sob condições mesofílicas. Ensaios batelada foram realizados a diferentes concentrações, visando avaliar a degradação do substrato pela biomassa anaeróbia e obtenção de parâmetros cinéticos. Vinhaça diluída a valores de DQO de 1984 mg/L, 2827 mg/L, 3800 mg/L, 6354 mg/L, 7395 mg/L, 10705 mg/L e 15872 mg/L foi utilizada nos experimentos, mostrando reduções de 67% em 192 horas, 75% em 358 horas, 81% em 408 horas, 80% em 480, 72% em 504 horas, 76% em 840 horas e de 71% em 1080, para essas concentrações, respectivamente. A reação ocorrida nos reatores foi analisada como sendo de ordem zero, com valor médio da constante de reação de 10,4 mg/L.h. Testes com partículas de poliamida, poliestireno e nylon foram realizados, objetivando a escolha da melhor partícula em termos de formação e desenvolvimento de biofilme para posterior uso no reator. As três partículas mostraram-se favoráveis à adesão e colonização de microrganismos. O reator anaeróbio de leito fluidificado foi inoculado com lodo proveniente de reator UASB, que tratava água residuária de abatedouro de aves. O volume do reator era de 770 cm³, operando com tempo de detenção hidráulica de 24 h. A partícula utilizada como material suporte foi poliestireno. O tempo de operação do reator foi de 122 dias, sendo aplicada vinhaça diluída a valores de DQO que variaram de 1009 mg/L a 15874 mg/L e COV_a de 1,0 kg/m³.d a 15,9 kg/m³.d, apresentando resultado de remoção de DQO médio de 51% a 70% e COV_{rv} de 0,5 kg/m³.d a 7,9 kg/m³.d. Observações microscópicas em MEV, mostraram boa adesão microbiana nas partículas de poliestireno, em todas as fases do reator.

Palavras-chave: vinhaça, processo anaeróbio, biofilme, leito fluidificado, suporte.

ABSTRACT

DAMIANO, E.S.G. (2005). *Anaerobic treatment of vinasse in fluidized bed reactor*. São Carlos – SP, 114p. Dissertation (Master) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

This work had as objective evaluates the efficiency of a anaerobic fluidized bed reator for vinasse degradation under mesophilic conditions . Batch tests seeking to evaluate the degradation of the substratum for the anaerobic biomass and obtaining kinetic parameters were accomplished to different concentrations. Diluted vinasse to values of 1984 mg/L, 2827 mg/L, 3800 mg/L, 6354 mg/L, 7395 mg/L, 10705 mg/L and 15872 mg/L of COD was used in the experiments, showing reductions of 67% in 192 hours, 75% in 358 hours, 81% in 408 hours, 80% in 480, 72% in 504 hours, 76% in 840 hours and of 71% in 1080, for those concentrations, respectively. The reaction happened in the batch reactors it was analyzed as being of order zero, with medium value of 10,4 mg/L.h for the constant of reaction. Tests with polyamide particles, polystyrene and nylon were accomplished, aiming at the choice of the best particle in formation terms and biofilme development for subsequent use in the reactor. The three particles were shown favorable to the adhesion and colonization of microorganisms. The fluidized bed reator was inoculated with sludge from reactor UASB treating effluent frompoultry slaughterhouse. The volume of the reactor was of 770 cm³, operating with hydraulic detention time of 24 h. Polystyrene particles were used as material support. The reactor was operated for 122 days, being applied diluted vinasse to values of COD 1009 mg/L ranging to 15874 mg/L and organic loading rate (OLR) of 1,0 kg/m³.d to 15,9 kg/m³.d, presenting efficiency COD removal of 51% -70% and OLR removal of 0,5 kg/m³.d – 7,9 kg/m³.d. Microscopic observations in MEV showed good microbial adhesion in the particles of polystyrene, in all the phases of the reactor.

Words - key: vinasse, anaerobic process, biofilm, fluidized bed reator, support.

1. INTRODUÇÃO

As questões ambientais têm sido alvo de crescente preocupação pela sociedade atual. As ações antrópicas sobre a natureza, freqüentemente realizadas de modo incompatível à capacidade de suporte ambiental, têm gerado esgotamento dos recursos naturais. Medidas que venham minimizar esse processo, como o aprimoramento de sistemas que diminuam os efeitos causados pela poluição, fazem parte do anseio mundial, em busca de novas soluções, evitando assim, maior comprometimento ao meio ambiente.

A indústria alcooleira caracteriza-se pela produção de grande quantidade de resíduos, sendo alguns, considerados como subprodutos, tais como bagaço, a torta de filtro e a vinhaça. O maior problema da agroindústria canavieira, com relação à vinhaça é a grande quantidade gerada, em torno de 10 a 15 litros para cada litro de combustível produzido, que pelas suas características de baixo pH e elevada DQO (demanda química de oxigênio), se encontra entre os rejeitos industriais de maior potencial poluidor.

Dentre as alternativas técnicas disponíveis para o tratamento da vinhaça, os processos biológicos oferecem custos relativamente baixos, quando comparados aos processos físico-químicos.

O processo de tratamento biológico anaeróbio de águas residuárias em comparação ao aeróbio, tem vantagens em relação à economia de energia e recuperação, apresentam baixa produção de biomassa residual e gera um resíduo com valor, gás metano. Porém, podem apresentar desvantagens em relação à qualidade do efluente e velocidade de tratamento (WANG et al. 1986).

A baixa velocidade de degradação pode ser melhorada pelo desenvolvimento de novos reatores que aumentem a concentração de biomassa, através da utilização de meio suporte (LETTINGA et al. 1997).

Os processos de tratamento biológico com biomassa aderida a suportes se apresentam como alternativas bastante viáveis, uma vez que nestes processos podem-se manter altas concentrações de microrganismos nos reatores, possibilitando, desta forma, que o processo opere com elevadas cargas, reduzindo assim as dimensões das instalações de tratamento (SILVA, 1995).

Dentre os diversos processos com biomassa aderida, os reatores de leito fluidificado apresentam vantagens suplementares, como a de evitar a colmatação do leito, comum nos processos de leito fixo, além de promover rápida difusão do substrato

pela biomassa. Estas características fazem do reator anaeróbio de leito fluidificado uma boa opção para o tratamento de águas residuárias (SREEKRISHNAN et al. 1991).

Convêm ressaltar que a biodigestão anaeróbia da vinhaça não é um método de tratamento que elimina totalmente o caráter poluente deste efluente, podendo haver a necessidade de um pós- tratamento, dependendo do destino dado a este efluente (FREIRE & CORTEZ, 2000).

Neste contexto, esta pesquisa tem como objetivos gerais, avaliar o potencial de degradação da vinhaça pela biomassa anaeróbia, através de ensaios descontínuos, no sentido de obter subsídios para a implantação de um processo de tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidificado sob condições mesofílicas.

2. OBJETIVOS

Visando melhor compreensão do reator, este estudo foi desenvolvido para atingir os seguintes objetivos:

- a) Obtenção dos parâmetros cinéticos na degradação anaeróbia da vinhaça em diferentes concentrações;
- b) Observação microscópica da formação e desenvolvimento do biofilme anaeróbio em diferentes materiais suporte;
- c) Análise do desempenho do reator de leito fluidificado na degradação anaeróbia da vinhaça sob condições mesofílicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A VINHAÇA

3.1.1 Generalidades

A agroindústria açucareira e alcooleira caracterizam-se pela produção de grande volume de resíduos, sendo destacado entre eles, a vinhaça, não só em termos do volume gerado (10 a 15L em média, por litro de etanol produzido), mas também pelo seu enorme potencial poluidor.

Esse material recebe, dependendo da região geográfica, diversas denominações, como restilo, vinhoto, caldas, garapão, e têm sido, a longo tempo, constante preocupação dos órgãos responsáveis pelo controle de poluição.

Como fator de poluição dos corpos de água, vale dizer que o efeito poluente da vinhaça se faz pela quantidade de matéria orgânica que é passível de ser oxidada, consumindo oxigênio livre dissolvido na água. Isto causa grande prejuízo para a fauna e flora aquáticas que são eliminadas e ao morrerem geram um fenômeno em cadeia de ampliação da demanda de oxigênio, até à morte ecológica do curso d'água ou reservatório, tornando a água imprópria para uso (GONÇALVES, 2000).

Segundo CRUZ (1991) a vinhaça apresenta ainda, problemas de insalubridade, tem mal cheiro, devido à formação de gases decorrentes da decomposição anaeróbia, podendo apresentar características de toxicidade, turbidez e cor à água.

Adotando um critério quantitativo para expressar a carga poluente da vinhaça, em termos da demanda química de oxigênio (DQO), são válidos os valores aproximados expressos nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 – Valores de DQO para vinhaças provenientes de diferentes tipos de mostos, em mg/L

Fonte	Tipo de Vinhaça		
	Mosto de Melão*	Mosto Misto**	Mosto de Caldo***
INT (1979)	57.500-72.500	-	23.000-46.500
NICOLAIEWSBY (1982)	63.700	-	26.000
MELO & SOUZA (1982)	65.000	45.000	33.000
PERCEBON et al. (1984)	-	45.000	15.000-33.000
CETESB (1986)	65.000	45.000	15.000-33.000

Fonte: Bichara, 1988.

* proveniente da separação do açúcar cristalizado e do mel final

** mistura dos dois tipos de mostos

*** proveniente da cana de açúcar moída

Tabela 3.2 – Valores de DBO para vinhaças provenientes de diferentes tipos de mostos, em mg/L

Fonte	Tipo de Vinhaça			Média Geral
	Mosto de Melão *	Mosto Misto**	Mosto de Caldo***	
ALMEIDA (1955)	-	-	-	> 20.000
GLÓRIA (1975)	16.000	-	5.000	-
INT (1976)	23.100-28.900	-	-	-
MEDEIROS (1981)	-	-	-	20.000-35.000
DIAS (1981)	-	-	-	23.000-29000
MELO & SOUZA (1982)	25.000	19.800	16.400	
PERCEBON et al. (1984)	-	19.000	6.000-16.500	

Fonte: Bichara, 1988.

* proveniente da separação do açúcar cristalizado e do mel final

** mistura dos dois tipos de mosto

*** proveniente da cana-de açúcar moída

3.1.2 Composição da vinhaça

Assim que chega à usina, a cana de açúcar é lavada e moída nas moendas para extração do caldo de cana. A solução impura contém sacarose em solução, glicose, matéria nitrogenada, etc. Após ser submetido ao processo de clarificação, concentração e centrifugação, do caldo de cana obtêm-se o açúcar comercial e o mel. Este, depois de passar por um novo processo de cozimento a vácuo, para obtenção de açúcar de segunda, transforma-se em mel final ou melaço. (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

O mel final, depois de diluído, dá origem ao mosto de melaço, que é enviado às dornas de fermentação. Da fermentação do melaço diluído, resulta um líquido denominado vinho, o qual, depois de centrifugado, com o objetivo de recuperar o fermento, que é reutilizado na fermentação, é encaminhado à destilação, resultando na produção de álcool hidratado e vinhaça, que é, portanto, o resíduo da destilação do vinho.

Todos os líquidos susceptíveis a sofrer fermentação são denominados mostos; portanto podemos ter mostos das mais variadas origens, como: mosto de mandioca, mosto de uva, mosto de cana, etc. Uma vez fermentados, os mostos passam a se chamar vinhos, que podem ser destilados possibilitando a recuperação do álcool produzido na fermentação, restando o resíduo que é a vinhaça. Portanto, pode-se ter vinhaça de mandioca, de uva, de cana, dependendo do mosto do qual originou-se (CRUZ, 1991).

Durante o processamento da cana-de-açúcar para a fabricação do álcool, podem ser utilizados, de acordo com BICHARA (1988) três tipos básicos de mostos. O mosto de melaço é um concentrado proveniente da diluição do mel ou melaço originado na fabricação do açúcar. O mosto de caldo consiste em uma solução proveniente da cana moída e o mosto misto é uma mistura em que o mosto de melaço é diluído com o mosto de caldo.

A composição da vinhaça é extremamente variável, dependendo principalmente do vinho submetido à destilação, que por sua vez está na dependência de outros fatores, tais como: natureza e composição da matéria-prima, sistema usado no preparo do mosto, método de fermentação adotado e modo de conduzir a fermentação alcoólica, linhagem de levedura utilizada, tipo de aparelho destilatório, maneira de destilação, localização da destilaria, época de amostragem, etc (SILVA & ORLANDO FILHO, 1981).

Os primeiros dados sobre a composição da vinhaça foram relativos àquela proveniente do mel final e foram apresentados por ALMEIDA (1952). Ficou evidenciado tratar-se de um material que continha, em média, mais de 93% de água, sendo que 74,85% dos constituintes sólidos que o compunham eram substâncias orgânicas. Trata-se pois, de um resíduo líquido (suspensão), com predominância nos seus sólidos, de substâncias orgânicas, definindo-se como resíduo líquido orgânico.

De modo geral, os teores dos elementos contidos na vinhaça, apresentados nos primeiros trabalhos sobre composição do resíduo, eram mais elevados em virtude da prioridade de se produzir mais açúcares, sendo o álcool considerado como subproduto. Com o incentivo à produção do álcool, passou-se a obter uma maior proporção de vinhaça de mosto misto e de caldo, fazendo com que os teores de alguns nutrientes diminuíssem, devido a queda substancial nos elementos utilizados no processo de fabricação do açúcar.

Na Tabela 3.3 está representada a composição química média das vinhaças provenientes de diferentes mostos, em diferentes anos, segundo diversos autores.

Tabela 3.3: Composição química da vinhaça proveniente de diferentes mostos

Referência	Tipo de Vinhaça														
	Mosto de Melaço					Mosto Misto					Mosto de Caldo				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
N*	1,19	0,57	0,79	0,70	0,60	0,85	0,48	0,43	0,36	0,33	0,53	0,28	0,35	0,26	0,25
P ₂ O ₅ *	0,18	0,10	0,14	0,34	0,22	0,12	0,09	0,14	0,61	0,24	0,10	0,09	0,11	0,49	0,18
K ₂ O*	6,15	3,95	5,50	7,59	5,06	3,75	3,34	2,61	2,59	2,17	2,39	1,29	1,15	1,72	1,93
CaO*	2,14	1,85	2,25	2,41	2,10	1,43	1,33	1,46	0,57	0,84	0,60	0,13	0,76	0,17	0,56
MgO*	0,96	0,98	1,01	1,40	0,83	0,84	0,58	0,51	0,54	0,33	0,36	0,21	0,30	0,41	0,33
SO ₄ *				1,05					1,60					2,03	
Mat. Org.*			56,9		47,4			45,1		19,1			34,7		15,3
Fe**			119,74	66,54	52,0			129,70	47,2	57,20			110,05	21,22	45,20
Cu**			9,39	3,35	2,90			56,88	2,16	3,60			17,56	1,44	0,90
Zn**			3,09	2,92	4,30			19,79	1,89	2,20			2,28	1,84	2,80
Mn**			11,06	5,54	6,70			5,50	1,90	5,90			9,66	6,03	5,10
C**		11,2	1,72	16,42			8,7	1,36	9,51			6,7	0,91	7,58	
C/N			20,23	22,55				35,72	39,98				31,35	31,12	
PH	4,59	4,2	4,20	4,37	4,16	4,38	4,4	3,80	3,99	3,60	3,85	3,7	3,60	3,57	3,84

Fonte: Bichara, 1988.

* kg/ m³ ** ppm

(1) ROSSETO et al. (1978) (2) RODELLA et al. (1980); (3) BOLSANELLO & VIEIRA (1980); (4) VASCONSELOS & OLIVEIRA (1981); (5) MEDEIROS (1981)

Analisando os dados apresentados na Tabela 3.3, pode-se observar que em geral a vinhaça de mosto de melaço é mais rica em matéria orgânica e elementos minerais que a do mosto misto e a do caldo. Dentre os macronutrientes o potássio aparece como elemento predominante, com teores razoáveis de cálcio e sulfato e pobre em nitrogênio, fósforo e magnésio. Dos micronutrientes analisados, o ferro aparece em maior concentração, seguido do manganês, cobre e zinco, em pequenas concentrações.

Convém ressaltar, portanto, que os teores dos elementos contidos na vinhaça podem sofrer alterações também em virtude da prioridade da produção. Quando o processo objetiva a fabricação de álcool, obtém-se maiores quantidades de vinhaça de mosto misto e de caldo, fazendo com que os teores de cálcio e sulfato utilizados no processo de fabricação do açúcar diminuam substancialmente.

A Tabela 3.4 apresenta a composição média das vinhaças de mosto de melaço oriundas de açúcar branco e de açúcar demerara, permitindo que se obtenha uma comparação de vinhaça de mostos resultantes de diferentes processos.

A partir da Tabela 3.4 verifica-se que a vinhaça originada a partir do melaço da produção de açúcar demerara é mais rica em nutrientes do que aquela produzida a partir do melaço da produção de açúcar branco, isto porque não se aplica a sulfitação no processo de produção de açúcar demerara, utilizando-se apenas a cal como agente de decantação e, eventualmente, algum polifosfato.

Tabela 3.4- Composição química média (g/L) das vinhaças de mosto oriundas da produção de açúcar demerara e açúcar branco

Elementos estudados	Tipos de vinhaça de mosto de melaço	
	Açúcar demerara	Açúcar branco
Sólidos totais	52,52	44,37
Matéria orgânica	35,45	30,63
Nitrogênio	0,60	0,55
Cinzas	17,06	13,78
Potássio (K ₂ O)	6,77	4,47
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,33	0,15
Cálcio (CaO)	3,32	3,35
Magnésio (MgO)	0,80	0,67
Ferro (Fe ₂ O ₅)	0,12	0,20
Alumínio (Al ₂ O ₅)	0,08	0,10
Cobre (CuO)	1,88	0,79
Enxofre (S)	2,59	4,44
Acidez total (sulfúrica)	6,84	6,45
pH	4,40	4,30

Fonte: Delgado et al.,1990.

3.1.3 Formas de Disposição e Tratamento da Vinhaça

A literatura apresenta diversas formas de disposição para a vinhaça, sendo que o tratamento dado a ela, depende do uso a que ela se destina.

Provavelmente até 1975, grande parte da vinhaça produzida, foi lançada em rios ou em lagoas de estabilização. Foi a partir de 1978, que a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA), vinculada ao Ministério do Interior, publicou a Portaria nº 323, proibindo o lançamento direto ou indireto de vinhaça em qualquer coleção hídrica, pelas destilarias de álcool, a partir da safra de 1979/1980. As destilarias ficaram obrigadas, então, a apresentar projetos para implantação de sistemas de tratamento e/ou utilização da vinhaça, bem como das águas residuais do processo de fabricação do etanol, sendo o cumprimento de tais normas, fiscalizado pelos órgãos estaduais do meio ambiente. (PINTO, 1999).

Na Tabela 3.5 serão apresentadas algumas formas de disposição e tratamento da vinhaça, com o intuito de reconhecimento do que já existe em termos de alternativas para sua destinação.

De acordo com PINTO (1999) dentre as diversas formas de destinação dadas à vinhaça, a disposição “in natura” na lavoura, através da fertirrigação, tópico tratado a seguir, apesar de contribuir para livrar os cursos d’águas superficiais desse perigoso poluente, é uma alternativa que não pode ser aplicada arbitrariamente em todas as situações. Existem limitações geográficas, fazendo com que grande parte da vinhaça seja ainda descarregada em áreas de sacrifício, além de riscos de contaminação do lençol freático, através de doses excessivas (SABADIA, 1994).

Tabela 3.5- Descrição das possibilidades de tratamento da vinhaça

PROCESSO	DESCRIÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
1-Lagoas de estabilização	Consiste na disposição da vinhaça em lagoas, sofrendo ação fermentativa natural.	Bastante utilizada, possui eficácia comprovada, com um prazo médio para sua estabilização inferior 1 safra (8 a 10 meses)	Um dos grandes problemas dessas lagoas é a putrefação e produção de gases de odor desagradável ou mesmo tóxicos, causando poluição do ar, infiltrações e contaminações do lençol freático.
2-Filtros biológicos (digestão anaeróbia)	Este tipo de tratamento geralmente é empregado de forma secundária, para tratar efluente resultante de outro processo, como por exemplo, digestão anaeróbia ou osmose reversa, a fim de reduzir problemas de poluição hídrica.	Tecnologia conhecida com eficiência já comprovada.	Requer instalações grandes e sofisticadas, com alto custo para implantação. Ainda não possui viabilidade econômica definida.
3-Tratamento físico-químico	Refere-se a uma forma simples e funcional de tratamento a partir dos processos de coagulação, floculação e sedimentação.	Baixo consumo de energia.	Eficiência de remoção de DQO limitada a 50%.
4-Produção de proteína	Os constituintes da vinhaça são utilizados para produzir por meio de fermentação anaeróbia uma grande quantidade de biomassa protéica fungica ou unicelular.	A produção de concentrados proteico-vitaminico poderá trazer com resultado a substituição de produtos tradicionais no mercado das rações animais.	Este tratamento gera um efluente de alta DBO, necessitando de tratamento posterior, além disso, sua viabilidade econômica ainda é pouco conhecida.

Fonte: Luksenberg et al., 1980

Tabela 3.5- Descrição das possibilidades de tratamento da vinhaça

Continuação

PROCESSO	DESCRIÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
5-Produção de metano	Fermentação anaeróbia em biodigestores, transformando parte da matéria orgânica em metano.	Produção de biogás, com substancial valor energético (10-25 L de gás com 50% de metano/L de vinhaça).	O efluente gerado necessita de tratamento posterior, requer instalações grandes, pois o tempo de residência é de 10 a 15 dias.
6-Lançamento in natura na lavoura	Consiste na fertirrigação, onde mistura-se vinhaça à água utilizada pela irrigação da lavoura	Realiza o reaproveitamento do NPK existente na vinhaça, diminuindo ou eliminando o uso de outros fertilizantes em parte da lavoura necessária à destilaria. Os resultados mostram que esta técnica parece ser bastante adequada em caso de cana irrigada.	A fertirrigação ainda se encontra em fase de pesquisa por apresentar efeitos ainda não bem determinados, tais como: possível salinização e impermeabilização de alguns solos com necessidade de sulcagens cada vez mais profundas e efeitos melasigênicos que impedem cristalização da sacarose.
7-Reciclagem industrial	A vinhaça é reciclada até quinze vezes para diluir o mel rico ou melaço, utilizando um pré-ciclador antes da fermentação.	Produção de um vinhoto muito mais concentrado e uma redução de volume de vinhaça, que passa a ser de 1 a 2 litros por cada litro de álcool destilado.	Não pode ser aplicado à fermentação direta do caldo de cana e os rendimentos teóricos e econômicos ainda são incertos.

Fonte: Luksenberg et al., 1980

Tabela 3.5- Descrição das possibilidades de tratamento da vinhaça

Continuação

PROCESSO	DESCRIÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
8-Osmose reversa	Baseia-se na passagem da vinhaça submetida à pressão através de uma membrana seletiva.	Obtém-se uma eficiência de remoção na DQO do permeada bastante elevada, chegando a mais de 90%.	Processo muito caro, com grande consumo energético. Entretanto a grande dificuldade encontra-se no desenvolvimento de uma membrana adequada.
9-Evaporação	Consiste na redução de volume de vinhaça por evaporação até atingir cerca de 60° Brix.	A vinhaça concentrada por ser utilizada na agricultura como substrato para produção de biomassa para alimentação animal ou ainda na produção de estrato de levedura. Apresenta ainda possibilidade de recuperação da glicerina.	Essa alternativa ainda se mostra muito cara, exigindo para sua implantação um investimento muito alto devido a necessidade da ampliação da caldeira, além de possuir grande consumo energético.
10-Incineração	A vinhaça é previamente concentrada a 30-35° de sólidos totais e posteriormente incinerada num sistema de reação em leito fluidizado.	Aproveitamento dos sais minerais presentes na vinhaça, sobre forma de cinzas.	É economicamente inviável, pois provem da vinhaça evaporada.
11-Lagoas de jacinto	Lagoas aeróbias que utilizam plantas aquáticas (jacinto d'água) no tratamento da vinhaça.	Produção de biomassa (jacinto), que poderá servir como complemento de ração animal ou para produção de biogás. Ao final do processo gera um efluente purificado.	Não possui viabilidade definida ainda.

Fonte: Luksenberg et al., 1980

O aperfeiçoamento das alternativas já existentes e a busca de novas soluções para a disposição desse resíduo é de fundamental importância, sempre no sentido de encontrar a melhor forma possível de solucionar o problema, respeitando o meio ambiente.

3.1.4 A vinhaça como fertilizante

A fertirrigação, processo conjunto de irrigação e adubação, consiste na utilização da própria água de irrigação para conduzir e distribuir o adubo químico ou orgânico na lavoura, podendo ser feita por qualquer sistema de irrigação (VIEIRA, 1986). Com relação à vinhaça, refere-se mais ao método de irrigação empregado, não se constituindo mais do que um processo de aplicação de adubo e molhamento, sem controle da lâmina hídrica aplicada e frequência das aplicações, interessando mais a quantidade de potássio carregada pela vinhaça e transferida ao solo.

Uma vez constatado o seu valor como fertilizante, pelo seu conteúdo, principalmente de potássio, cálcio e magnésio e também pelo seu elevado teor de matéria orgânica, a sua disposição no solo passou a ser a solução mais recomendada tecnicamente, esbarrando, porém, em algumas dificuldades de ordem prática, assim como: seu elevado volume e características corrosivas que dificultavam seu transporte. Na tentativa de viabilizar a aplicação da vinhaça no solo, foram desenvolvidas técnicas de complementação com fertilizantes minerais, fertirrigação, caminhões equipados com tanques resistentes a corrosão, etc (CRUZ, 1991).

No trabalho desenvolvido por SILVA & ORLANDO FILHO (1981) foi mostrado o elevado potencial fertilizante da vinhaça, com destaque especial para o potássio. Com base nos valores exibidos na Tabela 3.3, calculou-se a correspondência entre a quantidade (em metros cúbicos), de cada um dos tipos de vinhaça com os fertilizantes minerais mais usuais, em relação ao seu principal elemento nutriente (uréia, 45% N, sulfato de amônia, 20% N, superfosfato triplo, 48% de P_2O_5 e cloreto de potássio, 60% de K_2O). Esses resultados estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Equivalência entre 1 m³ de vinhaça com alguns fertilizantes minerais.

Tipo de vinhaça	kg de Fertilizante			
	Uréia	Sulfato de Amônio	Superfosfato Triplo	Cloreto de Potássio
Mosto de Melaço	1,71	3,85	0,42	9,42
Mosto Misto	1,09	2,45	0,50	4,82
Mosto de Caldo	0,73	1,65	0,40	2,83

Fonte: Silva & Orlando Filho, 1981.

Desta forma, em função da sua composição, a adição da vinhaça ao solo, constitui inicialmente uma fertilização orgânica, causando ao solo melhorias nas propriedades físicas, químicas, físico-químicas e biológicas, consistindo, portanto em importante insumo agrícola, se usada convenientemente.

Entretanto, os efeitos da aplicação da vinhaça na produtividade agrícola da cana-de-açúcar não são aspectos muito simples de serem enfocados, tendo em vista estarem relacionados com o tipo de solo, as dosagens e os sistemas de aplicação utilizados na lavoura, além da falta de trabalhos de cunho mais científico do que meramente observativo, visando apenas os aspectos econômicos do assunto. Apesar disso, uma coisa é comum à grande maioria dos pesquisadores que trabalham no assunto: a adição da vinhaça na cultura da cana-de-açúcar aumenta sua produtividade agrícola, de onde conclui-se que ela provoca efeitos positivos quando utilizada como fertilizante, segundo nos relata BRIEGER (1977), STUPIELLO et al. (1977), SILVA (1981), GLÓRIA & ORLANDO FILHO (1983) e COELHO & AZEVEDO (1986).

A taxa ótima de aplicação da vinhaça deve, portanto ser estabelecida de acordo com a sua composição e o tipo de solo. Taxas elevadas podem causar efeitos prejudiciais comprometendo a qualidade da cana, salinização do solo e a possível poluição do lençol freático (PINTO, 1999).

Segundo BICHARA (1988) a aplicação da vinhaça “in natura” tem basicamente, as seguintes implicações na qualidade tecnológica da cana-de-açúcar:

a) atrasa a maturação nos primeiros dois meses, que é recuperada nos meses seguintes, em áreas fertirrigadas com baixas dosagens e atrasa a maturação, que se confunde com a diminuição geral na pol da cana, em áreas fertirrigadas com altas dosagens; segundo SILVA (1981):

- b) acréscimo no teor de cinzas, proporcionalmente ao volume de vinhaça aplicada para um mesmo tipo de solo, o que aparentemente beneficia a produção de álcool, mas certamente dificulta a cristalização do açúcar, diminuindo o rendimento indústria; segundo BRIEGER (1977), STUPIELLO et al. (1977) e SILVA (1981);
- c) aumento no teor de amido no caldo, nas canas-de-açúcar oriundas de solos com alto teor de potássio, diminuindo a qualidade do açúcar, pois afeta um dos parâmetros de avaliação da sua qualidade, chamado filtrabilidade; segundo BRIEGER (1977) e CÉSAR et al. (1978);
- d) apesar de não se ter nenhuma comprovação mais científica, pressupõe-se que as culturas de cana que receberam vinhaça apresentam uma diminuição da lignificação das fibras, que as tornariam mais flácidas, segundo BRIEGER (1977).

3.1.5 Efeitos ambientais da vinhaça.

Uma das fontes de poluição mais agressivas às águas subterrâneas, e conseqüentemente aos aquíferos, é aquela produzida pela percolação de resíduos colocados em solos permeáveis, que não dispõem de nenhum método artificial de proteção das camadas superficiais da terra que o constituem. São exemplos de fontes de poluição dos lençóis freáticos, líquidos gerados pela degradação e/ou percolação de resíduos sólidos industriais ou urbanos, inadequadamente dispostos em áreas permeáveis, e por aplicações exageradas de vinhaça.

As perspectivas atuais de aumento substancial da produção de álcool no Brasil fazem crescer a preocupação do destino a ser dado à vinhaça, na busca de uma utilização econômica e tecnologicamente adequada, sem acrescentar risco de poluição ao meio ambiente.

Alguns estudos relatam resultados da aplicação de vinhaça no solo, ressaltando, segundo pesquisadores, a necessidade de mais pesquisas sobre o tema, principalmente descrevendo as inter-relações entre os domínios aquíferos e as águas superficiais, abordando o repasse de vazões e cargas poluidoras.

SABADIA (1994) apresentou resultados do monitoramento de uma área de aproximadamente 21 km², no município de Dobrada - SP, avaliando os impactos produzidos nas águas subterrâneas e superficiais decorrentes da infiltração e percolação dos efluentes vinhaça e águas de lavagem da cana-de-açúcar a partir de lagoas escavadas de acumulação e células/tanques de decantação nos domínios do aquífero

Bauru (cretáceo), que ocorre em uma extensão total aflorante de 104.000 km², considerando-se somente o Estado de São Paulo.

Como metodologia, o autor utilizou a implantação de piezômetros multiníveis, para a compreensão dos regimes de fluxos horizontal e vertical, amostragem de água e realização de testes de campo para a avaliação de condutividade hidráulica, levantamentos potenciométricos locais e coleta de amostras e análises físico-químicas dos efluentes, sedimentos, águas subterrâneas e superficiais.

Segundo o autor, os resultados das análises físico-químicas obtidas para as amostras, permitiram reconhecer a ocorrência de alteração da qualidade das águas subterrâneas e superficiais locais a partir da infiltração dos efluentes considerados.

Para as águas subterrâneas, o manganês (entre 0,03 e 3,5 mg/L), o ferro (entre 0,45 e 34 mg/L), o alumínio (entre 1 e 52 mg/L) e o fosfato (entre 0,03 e 0,38 mm/L) ultrapassaram os valores para o consumo humano referidos pela OMS; decreto nº 12.486 de 20/10/78 NTA-60, para o Estado de São Paulo e Resolução CONAMA nº 20 de 18/06/86. Nas águas superficiais, os valores de ferro total (3 mg/L) e fosfato (0,035 mg/L) ultrapassaram os padrões de potabilidade para consumo humano, porém, em valores bem abaixo dos registrados para as águas subterrâneas impactadas.

Esse conjunto de informações, de acordo com o autor, deveria servir para melhor compor as normas técnicas referentes à construção de lagoas escavadas de armazenamento/repasso de vinhaça e das células de decantação das águas de lavagem da cana, destacando-se a interdependência entre as águas subterrâneas e superficiais, impondo a tendência de se administrar todos estes fatores de forma criteriosa e controlada.

GLOEDEN (1994) desenvolveu estudo em uma área ocupada por cana-de-açúcar sobre a área de afloramento da formação Botucatu, visando verificar o comportamento dos constituintes da vinhaça nas zonas não saturada e saturada. A principal característica da zona não saturada que a distingue da zona saturada é o grau de saturação do espaço poroso, sendo que na zona saturada, todos os poros estão cheios de água. Em contraste, os fluídos que ocupam os espaços vazios ou porosos da zona não saturada, podem ser líquidos e gases.

A área de estudo foi dividida em três, nas quais foram aplicadas diferentes taxas de vinhaça (zero, 150 m³/ha e 300 m³/ha) e submetida à comparação dos parâmetros analisados. Segundo dados obtidos pelo autor, notaram-se alterações significativas da qualidade das águas das zonas não saturada e saturada devido à

aplicação de vinhaça, principalmente para os parâmetros cloreto, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (N-amoniacal) e sulfato indicando que estes devem ser considerados na decisão da definição de taxas de aplicação da vinhaça.

O potássio, elemento utilizado normalmente para definir as taxas de aplicação da vinhaça, e o nitrogênio nitrato, não determinaram alterações significativas na qualidade das águas da zona saturada em estudo. Porém, como a cana é uma planta com elevado metabolismo energético, consumindo elevadas quantidades de nitrogênio e potássio, os parâmetros a serem monitorados em uma pesquisa de avaliação da vulnerabilidade das águas subterrâneas, deverão contemplar não somente o potássio e o nitrato, mas também, todos os íons necessários para uma análise completa das águas subterrâneas.

Foi constatado que os sedimentos da formação Botucatu mostram-se extremamente vulneráveis às mudanças nas características naturais de suas águas subterrâneas devido à aplicação da vinhaça por fertirrigação, visto que apresentam baixa capacidade de retenção de água na zona não saturada e conseqüentemente alta capacidade de transporte. Destaca-se, segundo o autor, a necessidade de novas pesquisas que analisem a questão do fluxo de água e transporte de todos os constituintes da vinhaça, de forma mais detalhada e quantitativa, com vistas a determinação de taxas de aplicação de vinhaça, que levem em consideração não somente as necessidades nutricionais da cana, mas principalmente ao uso e a vulnerabilidade à poluição das águas subterrâneas.

3.2 REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

O reator de leito fluidificado consiste basicamente de um leito com partículas inertes (meio suporte, geralmente areia ou carvão ativado) de pequenas dimensões (de 0,2 a 2,0 mm de diâmetro), em cuja superfície ocorrem a fixação e o desenvolvimento do biofilme; que é submetido a fluxo ascendente suficiente para promover sua expansão, e posterior fluidificação.

A fluidificação é aplicada, com a finalidade de se obter um contato mais íntimo e uniforme entre um ou mais fluidos e partículas sólidas, sendo um leito considerado fluidificado, quando as partículas sólidas comportam-se como um líquido, ou seja,

quando o peso das partículas se iguala ao empuxo provocado pelo fluido, fazendo com que as partículas movam-se em torno das suas posições, inicialmente fixas.

O processo de fluidificação permite que a área superficial total de cada partícula torne-se disponível para a fixação de microrganismos, ao mesmo tempo em que sua densidade, sendo geralmente maior que a dos próprios microrganismos, possibilite a aplicação de cargas hidráulicas relativamente grandes sem perda das mesmas através do arraste pelo efluente (COOPER & ATKINSON, 1981). No reator de leito fluidificado são comuns áreas de aproximadamente $3000\text{m}^2/\text{m}^3$ de leito, resultando em concentrações de biomassa extremamente altas, geralmente de 8000 a 40.000 mg/L, permitindo que o tamanho do reator e os tempos de tratamento sejam consideravelmente reduzidos (HICKEY & OWENS, 1981).

A capacidade de retenção de elevada concentração de microrganismos ativa é responsável pela habilidade de tratar efluentes líquidos diluídos, atribuída a esse tipo de reator. Além disso, é resistente a alterações bruscas de carga orgânica, de concentrações de compostos tóxicos, de temperatura e pH (BULL et al. 1983; ROCKEY & FORSTER, 1985). De modo geral, os fatores que contribuem para a eficiência do processo de leito fluidificado incluem (HICKEY & OWENS, 1981; DENAC & DUNN, 1988; BUFFIÈRE et al. 1995):

- a) Máximo contato entre o líquido e o meio suporte;
- b) Resistência difusional do filme líquido é mínima, devido ao movimento da partícula e velocidade do líquido;
- c) São evitados problemas de escoamentos preferenciais, de entupimento e de retenção de gás, geralmente encontrados em reatores de leito fixo;
- d) Habilidade de controlar e otimizar a espessura do filme biológico;
- e) Podem ser usadas partículas de pequenas dimensões, resultando em áreas superficiais disponíveis extremamente altas para o crescimento microbiano;
- f) Melhor estabilidade e maior eficiência de remoção de DQO, quando comparado com o reator anaeróbio ascendente de manta de lodo (UASB);
- g) Menor requisito de área;
- h) Operação sobre uma grande faixa de concentração orgânica, sendo as taxas de degradação proporcionais à concentração do efluente.

O reator anaeróbio de leito fluidificado tem atraído grande interesse, tornando-se objeto de pesquisa, principalmente a partir do final da década de 70.

O primeiro reator industrial foi construído em 1986, tratando água residuária de cervejaria. Desde então, diversos reatores industriais já foram desenvolvidos como pode ser observado na Tabela 3.7 (HOLST et al. 1997).

Tabela 3.7- Referências industriais para o reator anaeróbio de leito fluidificado

Indústria	Partida	Nº unidades	Diâmetro (m)	kgDQO.d ⁻¹
Cervejaria	1986	1	2,4	670
Cervejaria	1987	5	5,0	50000
Polpa e papel	1988	1	4,0	6000
Suco de uva	1988	1	5,0	4600
Amido	1989	2	5,0	13000
Bebidas leves	1990	1	4,5	6000
Leite/soro	1992	2	5,0	13000
Cervejaria	1993	2	4,5	7500
Amido	1993	1	6,0	12000
Polpa e papel	1994	1	4,5	3600
Chocolate	1995	1	4,5	4300
Ácido cítrico	1995	2	4,0	7200
Polpa e papel	1995	2	4,5	6600
Aromas:perfume	1996	1	3,2	2600
Preservativos	1996	1	4,5	4800
Comida enlat.	1996	1	4,5	7000
Milho	1996	1	6,0	22000

Fonte: Holst et al. 1997.

3.2.1 Biofilme e Material suporte

A quantidade de biomassa em um sistema biológico é um parâmetro fundamental, afetando o desempenho do reator. Em sistemas de crescimento aderido, onde ocorre a formação de biofilme, ao contrário de sistemas de crescimento suspenso, não somente a velocidade das reações químicas é influenciada pela quantidade de microrganismos, mas também as características físicas do sistema (SILVA, 1995).

Em geral, biofilme pode ser definido como microrganismos e seus produtos extracelulares ligados a uma superfície sólida ou biológica, formando uma camada volumosa e espessa (TAVARES, 1992).

Uma das principais características do biofilme é a heterogeneidade, consistindo de vários microrganismos desenvolvidos em várias superfícies, sob diferentes condições. Quimicamente, suas estruturas não são inertes, apresentando um sistema dinâmico onde vários componentes são sintetizados, modificados e finalmente quebrados dentro do ambiente (TAVARES, 1992).

A formação do biofilme ocorre a partir de um processo de imobilização natural e quando utilizado no tratamento de águas residuárias permite a operação de reatores à altas concentrações de biomassa, conduzindo a altas taxas de degradação da matéria orgânica e redução do volume de reatores (BERTOLLO, 2001).

O processo de formação e adesão de biofilmes sobre as superfícies é resultado de um grande número de fenômenos físicos e biológicos. Segundo MARTINELLI (2003) os principais fatores que afetam a formação dos biofilmes são:

1. Material polissacarídico: os microrganismos fixos secretam um material polissacarídeo que os mantém juntos. Este tipo de material possui grande propriedade adsortiva, permitindo aos microrganismos do biofilme crescer em meio nutritivo extremamente diluído;
2. Características do meio suporte: as propriedades superficiais são importantes na formação do biofilme. Os microrganismos aderem à superfície de um sólido, quando os nutrientes orgânicos, sais minerais e oxigênio (aeróbio) estão presentes em quantidades suficientes para seu desenvolvimento;
3. Espécies microbianas: culturas heterogêneas têm mostrado uma apreciável superioridade sobre culturas puras no crescimento de biofilmes;
4. Ambiente hidrodinâmico: a taxa de colonização do suporte e a formação do biofilme são extremamente sensíveis aos efeitos físicos das forças de cisalhamento e de atrito entre as partículas presentes nos reatores;
5. Concentração e característica do substrato: a natureza do substrato afeta a produção de polissacarídeos no biofilme. Glicose e outros açúcares estimulam o crescimento do biofilme no meio superficial. A disponibilidade de nutrientes como nitrogênio, fósforo e enxofre no meio nutritivo também afeta a produção de polissacarídeos. O peso seco do biofilme aumenta quando a relação C/N aumenta;
6. Condições ambientais: a produção máxima de polissacarídeos em cultura microbiana e o crescimento do biofilme ocorrem em pH neutro. A análise de temperaturas ótimas com relação à fixação e ao crescimento do biofilme é variada. Alguns estudos indicam

que a produção de polissacarídeos é freqüentemente maior em temperaturas inferiores às ótimas para o crescimento microbiano.

Estudos recentes têm investigado o papel do crescimento do biofilme no desempenho do reator de leito fluidificado. O crescimento no material suporte afeta a hidrodinâmica do meio por modificar seu tamanho, densidade aparente e estratificação do leito, especialmente quando uma velocidade de fluidificação é aplicada em leitos com tamanhos diferentes de partículas suportes (HOLST et al. 1997; BUFFIÈRE et al.1998).

Segundo MARTINELLI (2003) quanto menor a espessura do biofilme, mais eficiente à degradação do substrato, pois, com o aumento, os produtos liberados na fermentação pelos microrganismos, se difundem para as camadas mais externas garantindo uma forma nutricional extra que compete com a do fluxo de substrato que passa em torno dessa região, reduzindo o consumo de substrato.

Uma segunda teoria estudada pelos autores, afirma que o biofilme apresenta uma espessura limitante, onde a taxa de remoção é máxima, tornando-se a partir daí constante. Ambas as teorias apresentam fundamentos, ou seja, a medida que o biofilme cresce, deve existir uma etapa de redução da capacidade de remoção de substrato, ajustando-se, após esse período às novas condições ambientais.

A natureza do leito em termos de espessura do biofilme e distribuição de partículas depende da qualidade do inóculo usado durante a partida. Isso ocorre, pois o processo de formação do biofilme é iniciado por células suspensas presentes no líquido que ficam adsorvidas na superfície, crescendo como biofilme, utilizando substratos da fase líquida (SREEKRISHNAN et al. 1991).

Para os reatores anaeróbios serem operados com baixos tempos de detenção hidráulica e elevados tempos de retenção celular, estes necessitam de mecanismos de retenção de biomassa, configurando-se assim, como sistemas de alta taxa. Estes podem apresentar crescimento disperso, como os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) ou crescimento aderido, como reatores anaeróbios de leito fixo e reatores anaeróbios de leito fluidificado (CHERNICHARO, 1997).

Os reatores que apresentam crescimento aderido podem utilizar em suas configurações, suportes diferentes, para imobilização da biomassa, desempenhando função essencial em sua performance.

As propriedades mais importantes dos meios suportes a serem consideradas estão relacionadas à superfície, que deve ser essencialmente porosa (aderência da

biomassa), maior superfície específica possível para colonização, boa resistência mecânica, adsorção das substâncias a serem degradadas e das enzimas extracelulares produzidas pela biomassa, diâmetro e densidade adequados às condições operacionais do reator (MARÍN et al. 1999).

Os tipos de partículas mais frequentemente utilizados em sistemas de tratamento de águas residuárias são a areia e o carvão ativado. Mais recentemente, materiais poliméricos como nylon, poliestireno, PET, PVC, etc, têm sido utilizados como partículas suporte em vários estudos de tratamento de águas residuárias (BERGAMASCO, 1996; TAVARES, 1992).

3.2.2 Tratamento de águas residuárias em reatores anaeróbios de leito expandido/fluidificado

A literatura nos apresenta um número considerável de estudos sobre a aplicação de reatores anaeróbios de leito fluidificado no tratamento de águas residuárias industriais. Assim sendo, serão apresentados os resultados obtidos em algumas pesquisas relacionadas ao tratamento de águas residuárias contendo compostos fenólicos, com o objetivo de fornecer dados para o entendimento do processo biológico no tratamento da vinhaça, visto que este efluente de destilaria também contém estes compostos.

WANG et al. (1984) operaram um reator anaeróbio de leito expandido, em escala piloto, que continha carvão ativado fluidificado por água residuária sintética contendo compostos aromáticos policíclicos. Esta água residuária continha concentrações de indol, quinolina, e metilquinolina iguais a: 50 mg/L, 150 mg/L, e 300 mg/L, respectivamente sendo o reator operado por 881 dias. As eficiências em termos de remoção de DQO e carbono orgânico dissolvido em estado estacionário foram superiores a 97 e 98%, respectivamente. Entretanto, o sucesso do processo amparou-se na remoção da metilquinolina, que foi refratária ao tratamento e apresentou característica de inibidor ao processo, por adsorção em carvão ativado. Segundo os autores, depois de 881 dias de operação, aproximadamente 40% da DQO presente na alimentação encontrava-se retida no reator e 52% foram transformados em metano. Operou sob estas condições de alimentação por 881 dias.

KIM et al. (1986) examinaram as contribuições relativas de adsorção, biodegradação (produção de gás) e produção de biomassa na remoção de fenol em

reator anaeróbio de leito fluidificado, contendo partículas de carvão ativado. Foram usadas duas unidades em escala piloto com dois estágios, sendo que cada unidade consistia de um reator de leito fixo com anéis de Rashing e um reator de leito fluidificado com partículas de carvão ativado. As unidades 1 e 2 diferem entre si na seqüência dos reatores, para se comparar suas respostas com relação a variações na taxa de carregamento.

Uma vazão afluyente de 10,4 mL/min foi usada na maioria dos experimentos, para obter-se um tempo de detenção hidráulico de 24 horas para cada reator, ou seja, 48 h para cada unidade. A água residuária continha, inicialmente, fenol e glicose como fontes de carbono e após o período de adaptação a glicose foi eliminada e a concentração de fenol aumentada gradualmente para 2000 mg/L.

Os resultados obtidos em um período de operação de 200 dias indicaram que a produção de biogás, adsorção e produção de biomassa foram contribuições importantes na remoção do fenol, sendo a mais importante a produção de biogás. As contribuições da adsorção e acúmulo de biomassa para carbono total foram similares. Segundo os autores, a bioregeneração ocorreu quando o fenol adsorvido foi desorvido devida a baixa concentração de fenol no afluyente, verificado também, pelo aumento da produção de biogás durante o mesmo período.

PFEFFER & SUIDAN (1989) operaram reatores anaeróbios de leito fluidificado contendo partículas de carvão ativado como suporte, no tratamento de águas residuárias contendo compostos orgânicos tóxicos biodegradáveis ou não. A substituição freqüente de uma pequena quantidade de partículas de carvão ativado foi necessária para manter a concentração de compostos tóxicos não biodegradáveis abaixo de seu limite tóxico, mantendo um biofilme ativo com um tempo de retenção de sólidos longo.

A remoção de DQO foi igual ou superior a 92%, em carregamentos de 10g de DQO/kg de carvão/dia e a remoção de compostos fenólicos foi de 97 a 99%, dependendo da carga do afluyente. Segundo os autores, o biofilme anaeróbio desenvolvido sobre as partículas de carvão ativado reduziu a carga sobre o carvão, convertendo compostos orgânicos biodegradáveis a metano e dióxido de carbono, convertendo aproximadamente 50% da DQO do afluyente a metano, reduzindo as necessidades de carvão. Ressaltaram ainda que, águas residuárias contendo materiais tóxicos não biodegradáveis ou adsorvidos por carvão ativado, podem inibir a atividade do biofilme, tornando o reator anaeróbio, sem a atividade biológica, um simples reator

por adsorção. Portanto, o componente tóxico na água residuária deveria ter sua concentração reduzida abaixo do nível limite por pré-tratamento ou diluição.

CHENG et al. (1991) operaram dois reatores anaeróbios de leito fluidificado para tratamento de águas residuárias contendo fenol, sendo que em cada uma das colunas foi instalado um separador gás-líquido-sólido na extremidade superior. As duas unidades foram preenchidas com partículas de carvão ativado com tamanhos diferentes cada uma, inoculadas com lodo adaptado a fenol, transferido de um reator UASB e alimentadas com solução contendo apenas fenol como fonte de carbono (unidade 1) e água residuária sintética composta de fenol, catecol e p-cresol (unidade 2), com concentrações de fenol de 4000 mg/l em tempo de detenção hidráulico (TDH) de 0,95 dia e concentrações de fenol, catecol e p-cresol com concentrações de 2000, 800 e 700 mg/l respectivamente e TDH de 20h. As duas unidades atingiram 99% de remoção de fenóis, com biodegradação acima de 88%. Os autores observaram que a alta capacidade adsorvativa do carvão ativado e a densa concentração do biofilme tamponaram as cargas de choque de compostos fenólicos inibidores.

COSTA (1994) avaliou o potencial da utilização de um reator de leito fluidificado no tratamento de água residuária contendo fenol. Foram utilizadas partículas de carvão ativado como suporte e feita a caracterização porosimétrica do carvão (1,00 – 2,38 mm), avaliando também as possibilidades de interferência do mesmo sobre o sistema anaeróbio.

O autor verificou que a capacidade de adsorção do fenol pelo carvão ativo varia com a concentração do carvão, com o tempo de contato entre eles, e com a variação do pH da solução. Nesse estudo, a carga orgânica variou de 0,37 a 9,79 kgDQO/m³ e o TDH de 0,05 a 0,16 dias, atingindo eficiência de remoção de fenol de 65,7 a 99% e de DQO de 50,3 a 94%.

HANAKI et al. (1997) avaliaram o potencial de reatores de leito fluidificado na remoção de fenol, promovendo flutuações na alimentação, utilizando como suporte partículas de carvão ativado granular. Três reatores foram usados, operando cada um por 6 meses com alimentação de 400 mg/L de fenol como única fonte de carbono, com TDH de 24 horas. A alta carga de alimentação em cada reator, de 1000, 2000 e 4000 mg/L de fenol, foi feita por 4 dias.

Segundo os autores, a remoção de fenol foi alta durante a flutuação, sendo que a adsorção no carvão ativado granular para estabilizar o impacto da flutuação aumentou com o aumento da carga, já que a atividade bacteriana não pode responder prontamente

a esse aumento. Retomada alimentação para 400 mg/L de fenol, foi observado que a produção de metano com o fenol efluente excedeu a carga teórica, significando que o substrato adsorvido foi fornecido às bactérias aderidas e decomposto gradualmente.

VALLECILLO et al. (1999) estudaram a biodegradação anaeróbia de alguns clorofenóis e fenol em processos descontínuos e contínuos, com adição ou não de fonte externa de carbono (ácido acético). Nos bioensaios descontínuos (com pentaclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4-diclorofenol, 4-monoclorofenol e fenol) foi observada maior desalogenação reductiva com a adição de fonte externa de carbono, que estimulou a desalogenação, estabilizou o processo, e assegurou a presença de quantidade suficiente de biomassa ativa. O processo contínuo foi avaliado em reator de leito fluidificado alimentado com água residuária sintética contendo 2,4,6-triclorofenol e ácido acético como substrato primário. Para concentrações no afluente de 25 mg/L de 2,4,6-triclorofenol foram obtidas eficiências de remoção superiores a 80% em tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2,5 dias. Os autores ressaltaram que não foi observado acúmulo de clorofenóis nos processos descontínuo e contínuo, sugerindo a completa desalogenação.

3.2.3 Tratamento anaeróbio da vinhaça

A biodigestão anaeróbia de efluentes é um processo de degradação bioquímica, que se dá na presença de bactérias, representando um sistema ecológico balanceado, onde cada microrganismo desempenha uma função essencial. O resultado desse processo é a biodegradação da matéria orgânica presente no efluente, com a conseqüente produção de biogás (CH_4 , CO_2 e H_2S), além de um efluente pobre em matéria orgânica, porém ainda bastante rico em elementos presentes no substrato (FREIRE & CORTEZ, 2000).

O tratamento anaeróbio de água residuária oferece várias vantagens sobre o tratamento aeróbio, entre elas, baixo consumo de energia, baixa produção de lodo, demanda de nutrientes mais baixas que no aeróbio, além da produção de metano (RINTALA, 1991). Dadas as características da vinhaça, de elevada DQO, baixo teor de sólidos e produção em grandes quantidades, o tratamento da mesma, via biodigestão anaeróbia, torna-se uma possibilidade viável, visto que, o tratamento anaeróbio é empregado com sucesso, para efluentes líquidos com baixo teor de sólidos (FREIRE & CORTEZ, 2000).

A viabilidade do tratamento anaeróbio da vinhaça no Brasil foi comprovada com o uso de Reatores UASB (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e de Manta de Lodo), sob condições mesofílicas e termofílicas (VAZOLLER, 1995).

As estações de tratamento de efluentes, utilizando a digestão anaeróbia como forma de tratamento, são operadas, em sua maioria, na faixa de temperatura mesofílica, ou seja, em torno de 38°C. Entretanto, as elevadas temperaturas da vinhaça, estimularam o estudo sobre a digestão termofílica, cuja temperatura, encontra-se em torno de 55°C, em reator de fluxo ascendente e manta de lodo (VAZOLLER, 1995).

De acordo com WILKIE et al. (2000) a biodigestão termofílica da vinhaça, alcança eficiências de tratamento e rendimento de metano, similares ao tratamento mesofílico, porém, com o dobro da carga orgânica de entrada. Assim, o tratamento nessa temperatura, melhoraria o processo econômico, já que seriam necessários digestores menores e menos necessidade de resfriamento da vinhaça.

A Tabela 3.8 mostra que o tratamento termofílico da vinhaça alcança eficiência de tratamento em termos de percentagem de remoção de DBO, em quase o dobro da carga orgânica de entrada do sistema mesofílico. Já a eficiência média de tratamento termofílico em percentagem de remoção de DQO, mostrou-se menor que o mesofílico (WILKIE et al. 2000).

Tabela 3.8 Características do tratamento anaeróbio da vinhaça obtida de melaço usando reatores maiores que 1000 L.

Temperatura	COV (gDQO/L/dia)	Eficiência de tratamento (% remoção DBO)	Eficiência de tratamento (% remoção DQO)	Rendimento de metano (L/ g DQO)	Produtividade de metano (L/L/dia)
Mesofílica	12,25	79,33	71,20	0,26	3,84
Termofílica	23,50	89,20	60,73	0,17	3,37

Fonte: Wilkie et al., 2000.

Outro fator que estimula o uso de técnicas que apreendem altas concentrações de biomassa em reator anaeróbio, com sedimentação das células microbianas em suportes físicos, deve-se ao fato de que o crescimento de bactéria metanogênica é muito

baixo, e o grau de degradação de matéria orgânica desejável é alcançado depois de um longo tempo de residência hidráulico (LALOV et al. 2001).

RINTALA (1991) comparou o tratamento anaeróbio de águas residuárias industriais, entre elas, a vinhaça, sob condições mesofílicas e termofílicas, enfatizando seus períodos de partida. Dois reatores UASB com volume de 5,8 L, inoculados com lodo granular, vindo de um reator UASB, tratando água residuária de processamento de batata, foram usados no experimento, à temperatura de 38°C e 50°C, sendo o tempo de detenção hidráulica (TDH) mantido constante em 3,8 horas em ambos os reatores. A eficiência de remoção de DQO, foi calculada pelas taxas de produção de metano. Segundo o autor, a partida no reator UASB mesofílico foi rápida, atingindo eficiência de 60% à carga orgânica de 18 kgDQO/m³.d, em 10 dias após o início da alimentação. A partida no reator UASB, sob condições termofílicas, ocorreu lentamente a taxas iniciais altas de alimentação. A introdução da recirculação aumentou a eficiência de remoção de DQO, provavelmente devido ao contato maior entre o lodo e a água residuária. Os resultados do reator UASB sob condições mesofílicas, demonstraram que a rápida partida é conseguida quando o inóculo provém de outro reator tratando um tipo similar de água residuária, o que o torna adaptado.

SOUZA et al. (1992) apresentaram dados sobre a degradação anaeróbia termofílica da vinhaça, em um reator UASB operado em escala piloto na Usina de Álcool São Martinho, objetivando a duplicação da carga orgânica máxima aplicada ao processo mesofílico, diminuindo assim, custos com o resfriamento da vinhaça. O reator com volume de 75m³, inoculado com uma mistura de lodo mesofílico de tratamento de esgoto e estrume, foi operado por 280 dias, com carga orgânica de 25 a 30kgDQO/m³.d, com tempo de detenção hidráulico de 10,8 horas, atingindo 72% de remoção de carga orgânica e produção de 10 Nm³gás/m³.d, com 60% de metano. No início da operação, à carga orgânica de 0,2 a 1,0 kg/m³.d, o reator demorou 50 dias para promover a adaptação da cultura mesofílica presente no lodo à nova condição termofílica. Atingida a carga de 15 kgDQO/m³.d, o processo começou a deteriorar-se, com aumento de ácidos voláteis, diminuição do pH, baixa remoção de DQO e produção de gás, estabilizando-se após a diminuição da carga orgânica para 5,0 kgDQO/m³, quando foi novamente aumentada para 15 kgDQO/m³.d, permanecendo-se estável. Segundo os autores, a explicação para a estabilização, foi a granulação do lodo, observada durante o processo, permitindo o aumento da carga orgânica de 15 para 30 kgDQO/m³.d. sem aumento de ácidos voláteis, diminuição de pH, da taxa de remoção ou da produção de gás.

VAZOLLER (1995) apresentou dados sobre o ecossistema anaeróbio desenvolvido dentro de um reator UASB sob condições termofílicas, com 75 m³, inoculado com lodo de esgoto e estrume bovino, operando com vinhaça, a 56 °C. Foram realizados enriquecimentos do lodo granulado em substratos orgânicos seletivos para o metabolismo das varias etapas da digestão anaeróbia. Duas culturas metanogênicas acetoclásticas foram isoladas e identificadas: 1º uma co-cultura de *Methanobacterium sp* e provavelmente uma *Desulfotomaculum sp*, e 2º *Methanosarcina sp*. O isolamento da co-cultura metanogênica indicou uma rota para a degradação do acetato para a digestão anaeróbia termofílica da vinhaça, via hidrogênio e CO₂ como intermediário. Na análise dos produtos metabólicos da degradação anaeróbia da vinhaça o ácido propiônico prevaleceu em todos os ensaios realizados. Uma espécie degradadora de propionato de sódio e sulfato de sódio foi isolada e identificada. Os métodos utilizados permitiram a avaliação quantitativa das culturas, mostrando valores elevados de células nos substratos lactato de sódio, glicerol e acetato de sódio; para a medida do potencial metanogênico do lodo, indicando maior produção de metano nos substratos glicerol, lactato de sódio e acetato de sódio.

HARADA (1996) verificou a performance de um reator UASB, sob condições termofílicas no tratamento da vinhaça, proveniente de uma destilaria de álcool, por um período de 430 dias. O lodo utilizado no experimento foi proveniente da mesma destilaria de onde se obteve a vinhaça. O aumento da carga orgânica verificada no reator, de 2,4 kgDQO/m³.d a 28 kgDQO/m³.d, deu-se com a redução do tempo de detenção hidráulica, após a DQO do efluente se tornar estável por uma semana. A remoção de DQO durante o período experimental foi relativamente baixo (39-67%), enquanto que a remoção em termos de DBO foi maior (80%), denotando que substâncias refratárias constituem uma grande fração da vinhaça. A biodegradabilidade da vinhaça foi analisada por comparação com as taxas de produção de metano entre o resíduo e outros substratos de referência, como H₂/CO₂, glicose e acetato. Outra vinhaça de produção de whisky, usando malte como material para fermentação foi utilizada para comparação. O teste de biodegradabilidade da vinhaça mostrou que apenas 10% da vinhaça de cana transformou-se em metano, enquanto que 60% da vinhaça de malte converteu-se, sugerindo que a biodegradabilidade desse resíduo é fortemente influenciada pela planta, pelo processo de fermentação e de destilação.

PÉREZ et al. (1998) compararam a performance de reatores anaeróbios de alta taxa (reator de leito fixo e reator de leito fluidificado), tratando vinhaça proveniente de

destilaria de vinho, utilizando diferentes materiais suportes, sob condições termofílicas (55°C). Os materiais suporte utilizados no experimento, foram esferas de vidro-SIRAN e tubos de plástico. Segundo os autores, a performance do reator de leito fluidificado, com 25% de expansão com SIRAN, obteve eficiência de remoção máxima de 92% para carga orgânica de 25,3 kgDQO/m³.d e TDH de 0,46 dias enquanto que o reator de leito fixo com SIRAN atingiu taxa máxima de remoção de 83,56% para TDH de 1,2 dias. Em ambos reatores, a exposição à sobrecarga produziu decaimento de pH, resultando em baixa qualidade do efluente e lavagem da biomassa. Para o filtro anaeróbico com tubos plásticos como suporte, com carga orgânica aumentada gradualmente de 6,3 a 19,6 kg/m³.d e TDH variando entre 2,5 e 0,82 dias, as taxas de remoção observadas variaram de 75,5 a 47,89%. Segundo os autores em todos os estudos de eficiências de remoção analisados, o desempenho do reator de leito fluidificado foi maior, independente do suporte utilizado. Essa eficiência pode ser explicada através da facilidade do transporte de substrato para a biomassa microbiana, pelo contato, reduzindo as limitações de transferência.

BALAGUER et al. (1997) compararam diferentes materiais suporte, em um reator anaeróbico de leito fluidificado, no tratamento da vinhaça de vinho, sob condições mesofílicas. Para isso, utilizaram três reatores iguais, preenchidos com argila, areia e pedra-pomes (0.5mm em todos os casos) como material suporte, alimentados com vinhaça proveniente de destilaria de vinho, variando TDH e carga orgânica. Em todos reatores, a partida deu-se com o aumento da carga orgânica de 0,47 kg/m³.d a 5,16 kgDQO/m³.d, usando metanol como co-substrato inicial. Não houve diferença significativa nos três reatores, durante a partida, ocorrendo a estabilização em 66 dias, atingindo eficiência de remoção de DQO muito parecida para os 3 reatores. No período de operação contínua, com diferentes cargas orgânicas e tempos de detenção hidráulica, os resultados obtidos para os três reatores, mostraram-se similares, exceto para TDH de 0,5 dia, quando os reatores contendo argila e pedra-pomes, alcançaram melhores eficiências, comparados ao reator contendo areia. A razão entre alcalinidade intermediária e parcial (AI/AP), foi usada para avaliar a estabilidade do reator, permanecendo em 0,4, o que demonstra ser um processo estável.

PÉREZ et al. (1999) avaliaram o potencial de uso de um reator de leito fluidificado tratando vinhaça de destilaria de vinho, utilizando como meio suporte, esferas porosas de vidro (SIRAN), sob condições termofílicas, usando a razão F/M, como parâmetro de avaliação para performance do reator. O material suporte foi

previamente colonizado em reator de leito fixo, tratando vinhaça. O reator foi operado com carga orgânica de 5,88 kgDQO/m³.d e de 32 kgDQO/m³.d e TDH de 2,55 dias e 0,46 dia, alcançando remoção de 96,5% e 81,5%, respectivamente. O pH manteve-se entre 8,57 e 7,65, durante todo processo estável. O aumento da carga orgânica para 40,5 kgDQO/m³.d, correspondendo a TDH de 0,37 dias, provocou instabilidade no processo, com queda repentina na remoção de DQO e parada na produção de gás, com pH caindo drasticamente para 5,5. Segundo os autores, a eficiência de remoção do substrato, é função do TDH, diminuindo com a diminuição do TDH e do aumento da carga orgânica aplicada, mostrando-se independente, nesse caso, para TDH menores que 0,46 dias e cargas orgânicas maiores que 32,31 kgDQO/m³.d. Segundo o autor, a relação F/M (kgDQO/KgSV.d), pode ser utilizada como parâmetro de avaliação do reator, sendo a redução da DQO observada, atribuída à biomassa imobilizada. A porcentagem da DQO removida, diminuiu linearmente de 96% para 81,5% com o aumento da relação F/M, de 0,04 e 0,55 gDQO/gST, respectivamente, estando esses dados, de acordo com os autores citados acima.

LALOV et al. (2001) avaliaram a produção de metano da vinhaça de uma destilaria de vinho, utilizando um consórcio metanogênico imobilizado em um polímero sintético na forma de grânulos porosos de acrilonitrilo e acrilamida de 1,5 mm de diâmetro, em reator agitado continuamente a 37° C com carga orgânica variando de 2,04 a 20,3 kgDQO.m³ reator.dia⁻¹ e tempo de retenção hidráulica de 10 a 3 dias, respectivamente. Segundo os autores, o rendimento de metano alcançou 0,33m³.kg⁻¹.DQO removida na carga orgânica de entrada de 12,2 kg DQO.m³ reator.dia⁻¹ e TRH de 5 dias com remoção de DQO de 92%.

FDZ-POLANCO et al. (2001) utilizaram reator anaeróbio de leito fluidificado, volume de 1,5 litros, operado a 33° C por um período de 90 dias, internamente preenchido com carbono ativado granular (GAC) com partículas de diâmetro médio entre 0,42 e 0,85 mm. O inóculo utilizado foi lodo anaeróbio de um reator de contato de indústria de levedura e o substrato vinhaça do mosto de melaço de açúcar de beterraba com vazão de 100 mL/dia, carga orgânica de 1,7 g DQO.L⁻¹.d⁻¹ com adição de diferentes doses de sulfato e amônio. Os autores obtiveram alta taxa de remoção de DQO de 93% e concentração média de 80% (v/v) de metano no biogás. A produção específica de metano foi constante com valor de 360 mL CH₄/g DQO removida. O pH dentro do reator variou de 7,8 e 8,3 e o potencial oxi-redução entre - 425 e - 435 mV.hg

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária utilizada em todos os experimentos foi a vinhaça proveniente da Usina da Serra, localizada na cidade de Ibaté, SP.

Devido à necessidade de uso de grandes volumes de vinhaça para a realização dos ensaios e a dificuldade em sua obtenção no período entressafra, foi feito o armazenamento sob congelamento a -5°C e posterior refrigeração a 4°C . Através do acondicionamento sob refrigeração, pode-se ter a garantia de que a vinhaça estudada, obtida numa mesma época de safra, não sofresse grandes mudanças nas suas características, minimizando variações em sua composição. A vinhaça utilizada nos ensaios foi proveniente de mosto misto, oriunda da mistura de mostos de melão e de caldo. As características físico-químicas foram feitas a partir de análises em laboratório, sendo exemplificadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características físico-químicas da vinhaça

Análises Realizadas	Resultados obtidos
pH	4,7
DQO (mg/L)	28000
DBO (mg/L)	12000
Potássio (mg/L)	1899
Nitrogênio Total (mg/L)	452

Fonte: Laboratório de Saneamento EESC - USP

A partir do conhecimento da grande variabilidade da vinhaça em relação a sua composição, esta foi homogeneizada, para que, através deste procedimento, se estabelecesse uma padronização quanto aos valores de DQO.

Para isso, utilizou-se um barrilete de 50 litros provido de uma torneira ao fundo, e um sistema de agitação preso a um motor. A vinhaça foi colocada neste recipiente e submetida a intensa agitação, durante aproximadamente 20 minutos.

Posteriormente à homogeneização, a vinhaça foi conservada em geladeira para utilização.

4.2 INÓCULO

O inóculo utilizado em todos os experimentos foi lodo proveniente de reator anaeróbico de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dacar S.A), sediada em Tietê, S.P.

O lodo foi conservado em geladeira à 4°C, para garantir e preservar as culturas microbianas.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos de consórcios de bactérias anaeróbias foram determinados a partir de ensaios descontínuos. Os reatores batelada foram mantidos em Incubadora Refrigerada (Shaker) MA 830 fabricada pela Marconi Equipamentos para Laboratório, sob condições de temperatura controlada de 30°C e agitação de 150 rpm.

Para os ensaios cinéticos foram utilizados frascos Duran de 2 L, com concentrações de 1984 mg/L, 2827 mg/L, 3800 mg/L, 6354 mg/L, 7395mg/L, 10.705mg/L e 15.681mg/L.

Inicialmente o lodo anaeróbico proveniente de abatedouro de aves foi triturado em liquidificador doméstico, para desfazer os grânulos e permitir uma melhor adaptação da biomassa anaeróbia à vinhaça. O volume reacional foi de 50% do volume do reator, ou seja, 1000 mL. A quantidade de lodo colocada em cada frasco Duran foi de 10% do volume reacional do reator, portanto foram colocados em cada frasco 100mL de lodo.

Conhecendo-se a concentração de DQO da vinhaça “in natura”, foi calculado o volume necessário para cada frasco referente às concentrações que se pretendia obter. A partir daí, foi completado o volume reacional dos frascos para 1000 mL com água destilada. De acordo com SANCINETTI (2004), foi adicionado à solução Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3) na proporção de 1g de bicarbonato para cada 1000 mg/L de DQO, para tamponar o sistema. Antes dos reatores serem fechados com tampa de borracha de butila e rosca plástica, o sistema permaneceu 60 segundos sob atmosfera de nitrogênio no headspace.

A análise qualitativa do potencial de utilização de substrato foi feita calculando-se as velocidades específicas de consumo de substrato (BORZANI, 1986; VARESCHE,1997).

4.4 FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME PARA DIFERENTES SUPORTES

Testes preliminares foram realizados com vários suportes para verificar a aderência e desenvolvimento dos microrganismos ao sistema. Foram testadas como meio, partículas de poliestireno, poliamida, e nylon.

As partículas de poliestireno foram ativadas conforme procedimento descrito por TAVARES (1992). Inicialmente as partículas foram mergulhadas em solução de sulfocrômica (7,5%) por 40 min, sendo em seguida, lavadas com água e mergulhadas em ácido nítrico concentrado (95%) por 50min. Posteriormente foram novamente lavadas e secadas em estufa de 40°C, sendo este procedimento, aplicado por 4 vezes. Esta metodologia foi aplicada por SANCINETTI (2004), tendo observado em microscopia ótica e de varredura, o aumento gradativo da rugosidade e presença de poros na superfície do material.

As partículas de nylon e poliamida foram deixadas em água por um dia antes de serem usadas.

Os ensaios realizados para verificar a aderência, formação e desenvolvimento dos microrganismos, foram realizados em frascos Duran de 1000 mL, com volume reacional de 500 mL, contendo 10% de lodo proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves e vinhaça diluída com concentração de 6000 mg/L. Nestes testes, uma massa de aproximadamente 50g dos materiais suportes foi colocada posteriormente dentro dos frascos Duran.

O procedimento adotado para realização dos ensaios foi o mesmo empregado para os ensaios cinéticos descrito no item 4.3. O objetivo dos testes preliminares com diferentes suportes foi de avaliar qual deles seria o melhor em termos de aderência e formação de biofilme, para posterior uso no reator anaeróbio de leito fluidificado.

A observação da morfologia dos microrganismos e do biofilme foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (Digital Scanning Microscope DSM 960, ZEISS).

4.5 REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

A Figura 4.1 mostra a unidade experimental utilizada durante toda a operação.

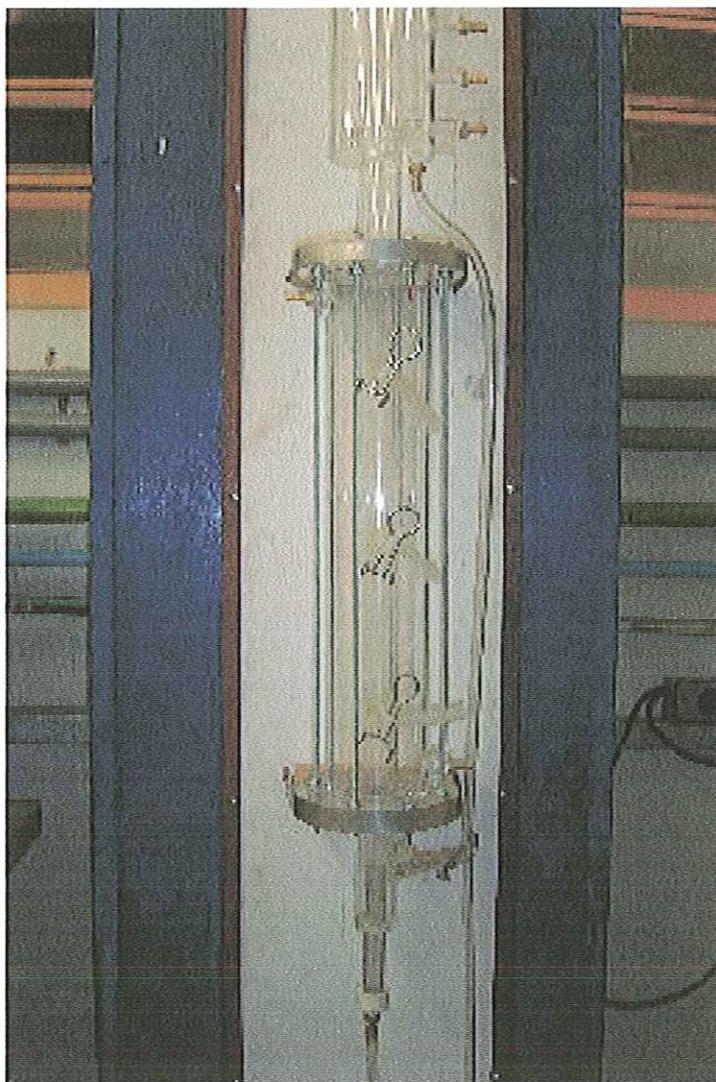


Figura 4.1 – Reator anaeróbico de leito fluidificado

O reator de leito fluidificado utilizado para os experimentos foi construído em acrílico transparente de 5mm de espessura, apresentando 80 cm de altura e diâmetro interno de 3,5 cm, possuindo $769,7 \text{ cm}^3$. Na parede do reator foram instaladas tomadas de amostra/partículas colocadas a 90,5 cm, 24,5 cm e 39,5 cm da base do reator. A água residuária foi transportada através de bomba dosadora para o reator de leito fluidificado, sendo parte do efluente recirculado, para tornar a operação flexível e possibilitar o aumento do tempo de detenção hidráulica. A captação do gás foi feita na parte superior

por mangueira acoplada no topo do reator sendo sua produção monitorada por dispositivo de deslocamento de líquido. A temperatura foi mantida em $30 \pm 1^\circ\text{C}$, por meio de encamisamento do reator em banho termostaticado. No reator foram empregadas partículas de poliestireno (2,2mm), como meio suporte para imobilização da biomassa. Essas partículas passaram pela ativação já descrita no item 4.4, objetivando aumentar a rugosidade superficial e aderência do biofilme.

As Figuras 4.2 a 4.4 mostram, em detalhes, alguns dos componentes do reator.



Figura 4.2 – Topo do reator



Figura 4.3 – Vista lateral da seção de distribuição



Figura 4.4 – Difusor de fluxo de alimentação

4.6 INOCULAÇÃO E PARTIDA DO REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

Anteriormente à inoculação, foram ajustadas as condições fluidodinâmicas do reator, sendo utilizados os dados experimentais de velocidade de mínima fluidificação de MARTINELLI (2003).

A partir desses dados e decidido sobre o uso de partículas de poliestireno no reator, foi calculada a vazão de recirculação necessária para que o reator atingisse as condições de fluidificação. Com o uso de um medidor de vazão acoplado ao reator, a bomba foi regulada. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros usados no reator.

Tabela 4.2 – Parâmetros usados no reator de leito fluidificado

Partícula	Q_r (L/h)	M (g)	H_o (cm)	H_f (cm)	V_{mf} (cm/s)
Poliestireno	33,3	190	34	63	0,74

Fonte: Martinelli, 2003

onde:

Q_r : vazão de recirculação

M : massa de partículas usado no reator

H_o : altura correspondente a massa de partículas em leito fixo

H_f : altura correspondente a massa de partículas em leito fluidificado

V_{mf} : velocidade de mínima fluidificação

Inicialmente, o reator foi preenchido com partículas de poliestireno (190g), previamente tratadas como demonstrado no item 4.4. Foram colocados em seguida no reator 600 mL de inóculo a uma concentração de 5000 mg/L, preparado anteriormente, com pH corrigido com Bicarbonato de Sódio e Hidróxido de Amônio para 8,0. Para garantir condições de anaerobiose gás N_2 (100%) foi fluxionado em todo o reator por aproximadamente dois minutos. O resto do inóculo preparado (2000 mL) foi colocado no frasco de alimentação, permanecendo o sistema em circuito fechado por 13 dias, sendo monitorados diariamente, o pH e a concentração de DQO. Após a fase de circuito fechado, foi acoplada ao sistema a mangueira de alimentação, passando este, a ser operado em circuito aberto.

4.7 DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

A operação contínua do reator em circuito aberto foi monitorada por 122 dias, com concentrações médias de 1009 mg/L, 2023 mg/L, 2895 mg/L, 4329 mg/L, 6382 mg/L, 7652 mg/L, 10.732 mg/L e 15.874 mg/L, operando em tempos (dias) variáveis em cada uma dessas fases (fases I a fase VIII).

As mudanças nas fases de operação foram realizadas em função do desempenho do reator com relação às eficiências de remoção de DQO e demais parâmetros monitorados, como pH, alcalinidade e ácidos voláteis. A cada mudança de fase, partículas de poliestireno foram amostradas para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Tabela 4.3 mostra as fases de operação do reator, bem como a frequência em que as análises foram realizadas.

A operação contínua do reator foi iniciada com concentração de 1036 mg/L, com vazão de alimentação de 30 mL/h, correspondente ao tempo de detenção hidráulico (TDH) de 24 h, considerando todo o volume do reator (770 cm³).

A amostragem inicial, dia zero, foi considerada a partir de 24 horas em concentração de 1036 mg/L. A partir daí, a concentração foi sendo variada de acordo com as condições de monitoramento verificadas no sistema.

Tabela 4.3 – Frequência de análises do reator durante todas as fases

Fases	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Concentração	1009 mg/L	2023 mg/L	2895 mg/L	4329 mg/L	6382 mg/L	7652 mg/L	10732 mg/L	15874 mg/L
Tempo	12 dias	10 dias	16 dias	27 dias	20 dias	10 dias	12 dias	15 dias
pH	diária	diária						
DQO	5x semana	5x semana						
Ácidos	3x semana	3x semana						
Voláteis								
Alcalinidade	3x semana	3x semana						
Vazão	diária	Diária						

4.8 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Os parâmetros cinéticos foram determinados a partir de análises da demanda química de oxigênio (DQO), de acordo com o APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). Todos os ensaios foram feitos em duplicata, sendo as amostras retiradas com auxílio de seringas, após homogeneização do conteúdo dos frascos e filtradas em membrana de 0,45 μm , antes de serem analisadas.

A estabilidade do sistema, durante a operação do reator anaeróbio de leito fluidificado foi determinada a partir de análises físico-químicas, efetuadas periodicamente. As análises de pH, DQO e sólidos voláteis totais foram feitas de acordo com o STANDARD METHODS.

Ácidos voláteis totais, como ácido acético, foram analisados por cromatografia e pela metodologia proposta por DILLALO & ALBERTSON (1961) para amostras do efluente do reator, enquanto que amostras do afluente foram analisadas apenas pela metodologia proposta por DILLALO & ALBERTSON (1961). Análise de alcalinidade, como CaCO_3 , foram feitas em amostras do afluente e efluente do reator, conforme metodologia descrita por RIPLEY et al. (1986).

A análise cromatográfica para determinação de ácidos voláteis em amostras líquidas foi feita no Laboratório de Processos Biológicos – Setor de Cromatografia do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC, da USP. A produção de ácidos voláteis foi determinada através de cromatografia líquida, no cromatógrafo HP 6890/FID de ionização de chama, com coluna HP INNOWAX, 30m x 0,25 mm de espessura do filme, com fluxo de hidrogênio como gás de arraste de 20 mL/min, com temperatura de 250°C, com volume de injeção de 10 μL , temperatura do forno de 100°C (3 minutos) a 180°C (5 minutos), 5°C/min, temperatura do detector de 300°C, com fluxo de ar sintético de 300 mL/min, com fluxo de nitrogênio como gás auxiliar a 33 mL/min e fluxo de hidrogênio a 30 mL/min.

As amostras de partículas suportes para análise estrutural do biofilme, foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura (digital Scanning Microscope DSM 960, ZEISS) do Instituto de Física da EESC -USP e preparadas de acordo com a adaptação para biofilmes microbianos por ARAUJO (1995). As etapas realizadas foram as seguintes:

a) Fixação

A amostra foi colocada em tubo de ensaio com glutaraldeído 2.5% em tampão fosfato 0,1M pH 7,3 gelado, deixando aproximadamente 12 horas na geladeira (4 °C).

b) Lavagem

As amostras foram lavadas três vezes com tampão fosfato 0,1M pH 7,3 gelado, durante 10 minutos cada lavagem.

c) Desidratação

A desidratação foi feita em álcool etílico gelado, considerando o seguinte procedimento:

Álcool 50% - uma vez, durante 10 minutos.

Álcool 70% - uma vez, durante 10 minutos.

Álcool 80% - uma vez, durante 10 minutos.

Álcool 90% - uma vez, durante 10 minutos.

Álcool 100% - três vezes, durante 10 minutos cada.

d) Secagem 1

As partículas foram transferidas para placa de petri e colocou-se o hexametildisilazani (HMDS), deixando por 30 segundos. O procedimento foi realizado duas vezes.

e) Secagem 2

As partículas foram fixadas no suporte para MEV, usando esmalte incolor. O material foi transferido para estufa com temperatura de 35 °C e mantido por 1 a 2 horas.

f) Recobrimento com ouro

As partículas foram recobertas com ouro e observadas em MEV. O microscópio eletrônico utilizado foi o ZEISS DSM 960 do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS NA DEGRADAÇÃO DA VINHAÇA

Para a realização dos ensaios adotou-se a condição de 10% de lodo no reator uma vez que a concentração de sólidos obtida para o inóculo foi de 26,6 g SVT/L, sendo deste modo, a condição inicial de sólidos voláteis para os ensaios cinéticos de 2660 mg SVT/L.

As Figuras 5.1 a 5.7 mostram a variação dos valores de DQO com o tempo, para concentrações de vinhaça de 1984 mg/L, 2827 mg/L, 3800 mg/L, 6354 mg/L, 7395 mg/L, 10.705 mg/L e 15.872 mg/L, respectivamente.

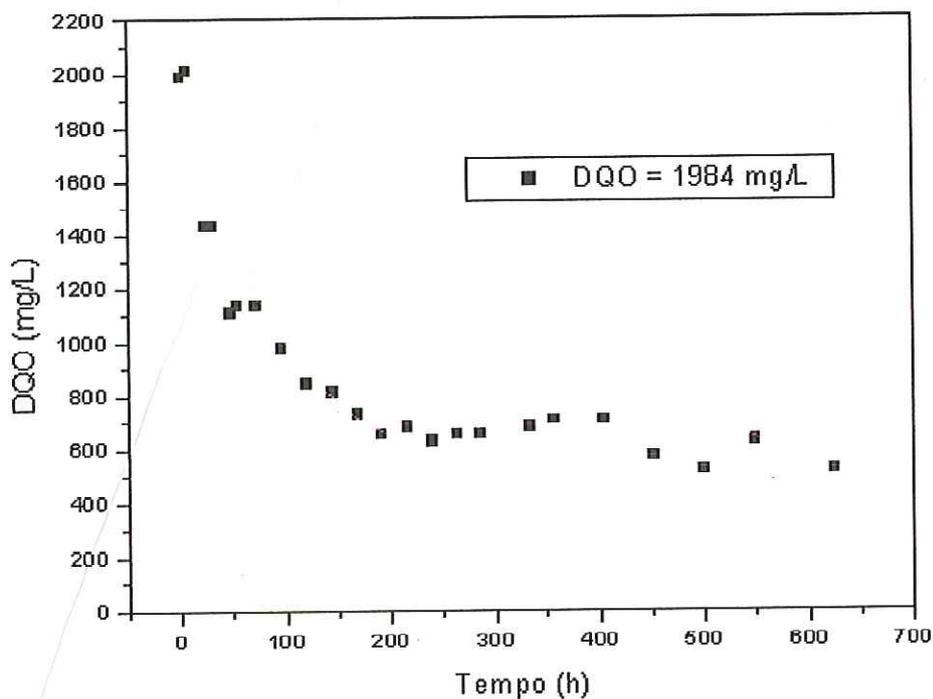


Figura 5.1 - Variação de DQO em função do tempo para concentração de 1984 mg/L.

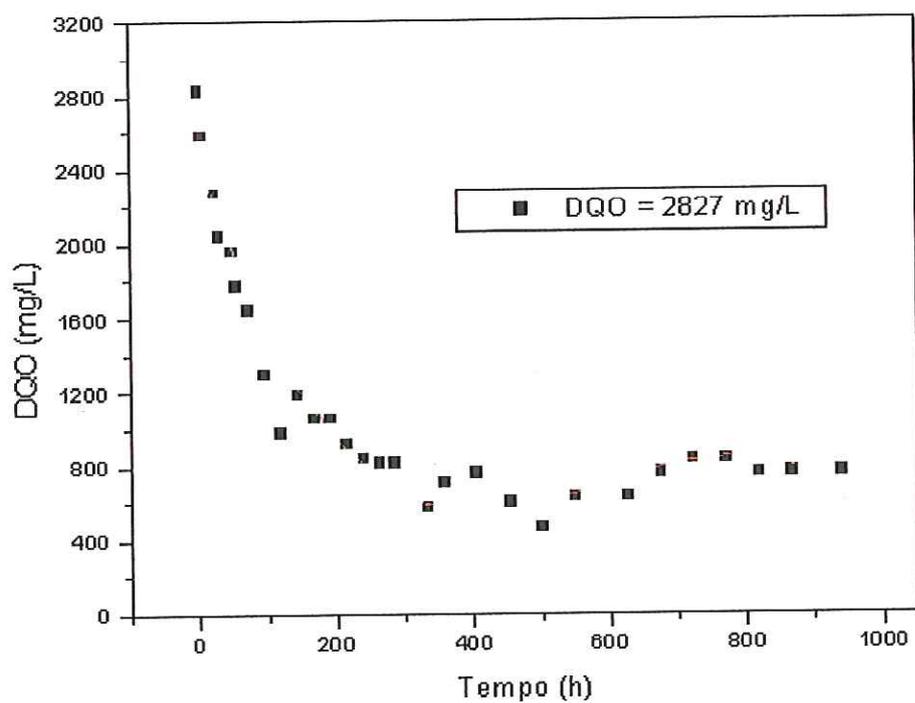


Figura 5.2 - Variação de DQO em função do tempo para concentração de 2827 mg/L.

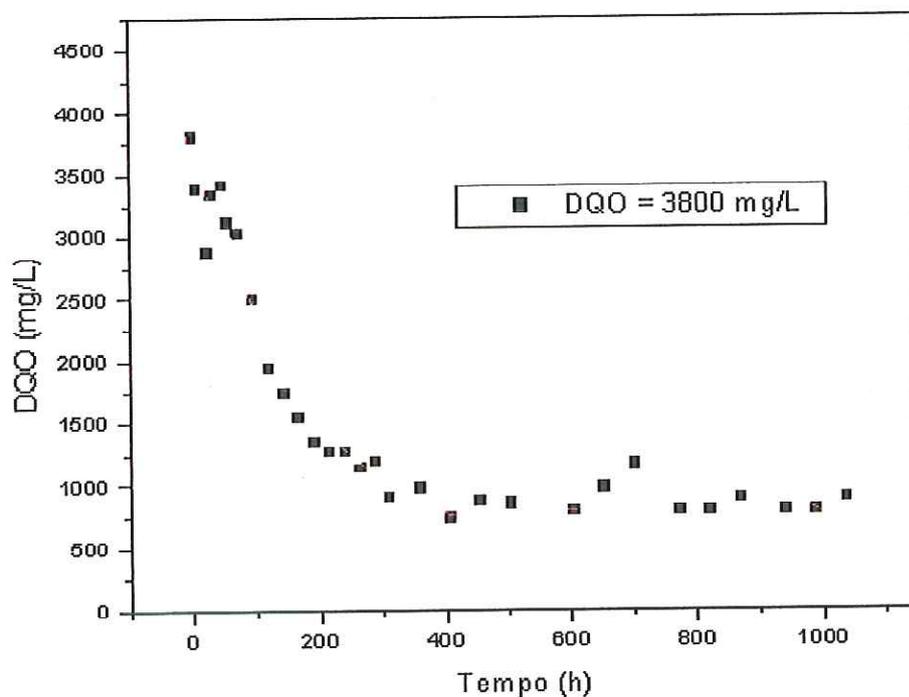


Figura 5.3 - Variação de DQO em função do tempo para concentração de 3800 mg/L.

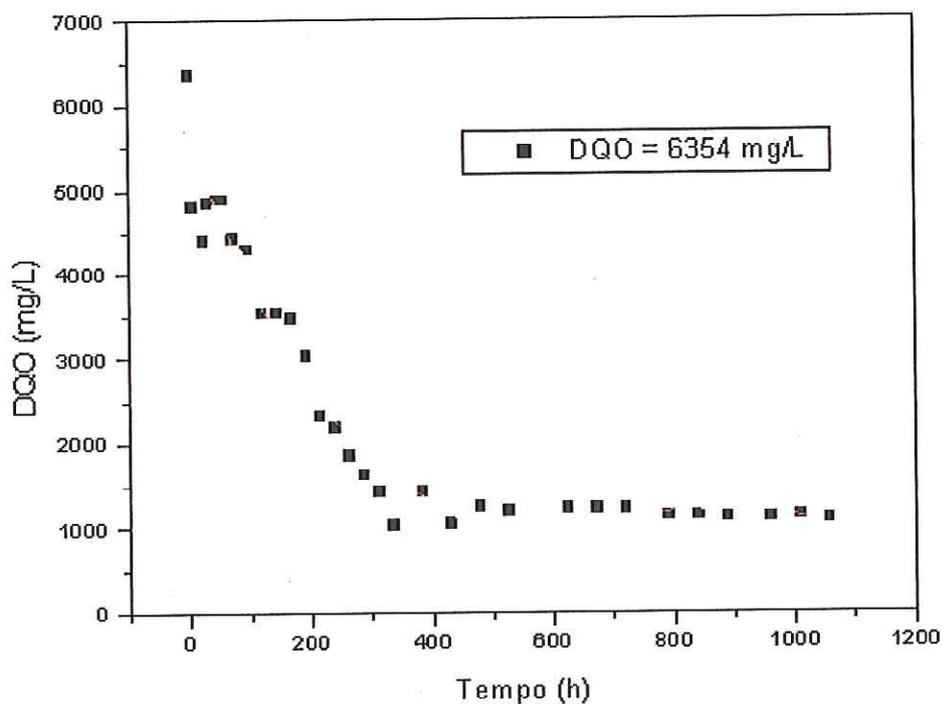


Figura 5.4 - Variação de DQO em função do tempo para concentração de 6354 mg/L.

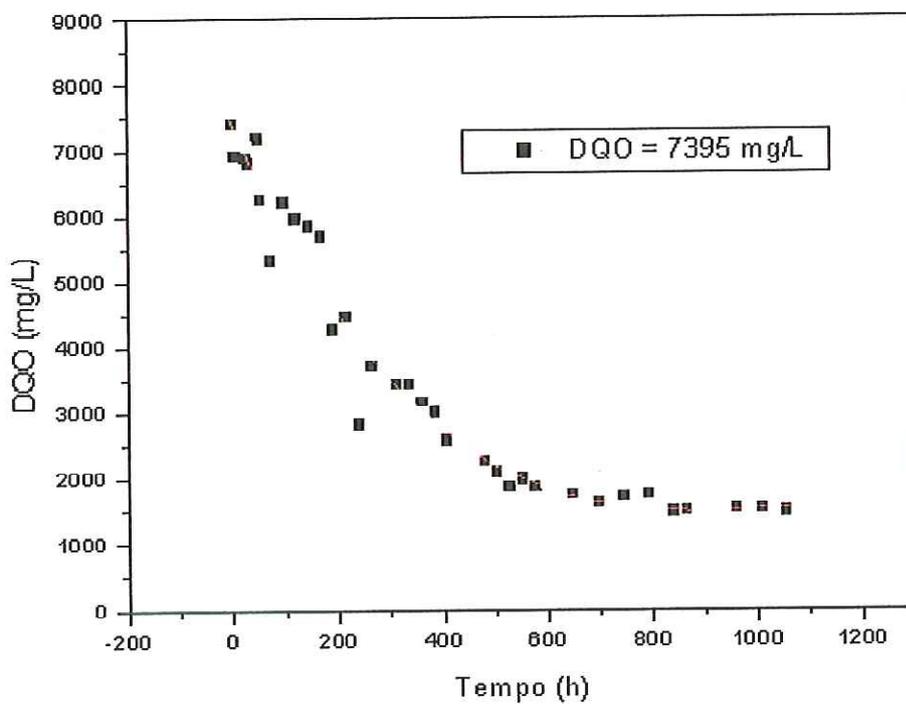


Figura 5.5 - Variação de DQO em função do tempo para concentração de 7395 mg/L.

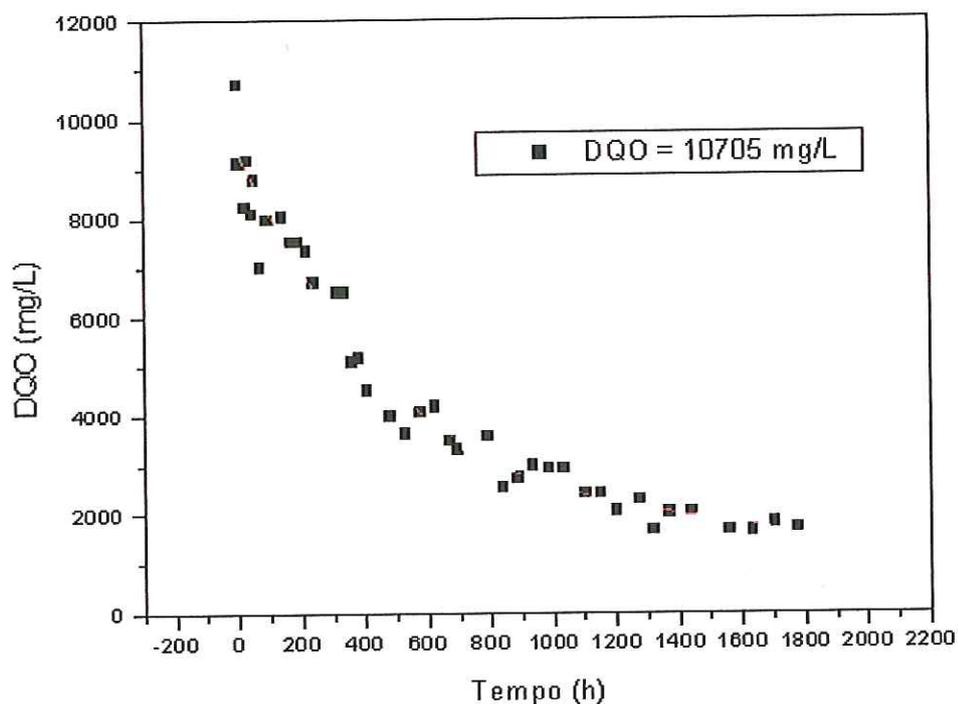


Figura 5.6 - Variação de DQO em função do tempo para concentração de 10.705 mg/L.

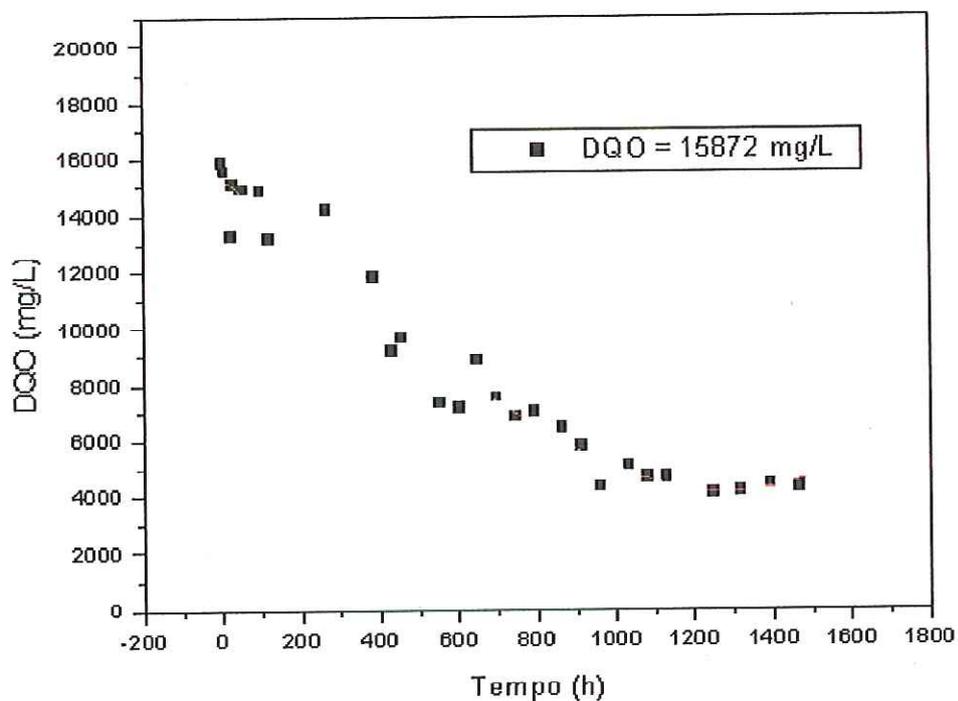


Figura 5.7 - Variação de DQO em função do tempo para concentração de 15.872 mg/L.

Os resultados obtidos mostraram remoção de DQO de 67,0% em 192 horas, de 75,0% em 358 horas, de 80,7% em 408 horas, 80,4% em 480 horas, de 71,8% em 504

horas, de 76,3% em 840 horas, e de 70,7% em 1080 horas, para as concentrações de vinhaça de 1984 mg/L, 2827 mg/L, 3800 mg/L, 6354 mg/L, 7395 mg/L, 10.705 mg/L e 15.872 mg/L de DQO, respectivamente. Os resultados mostraram também a existência de DQO residual de aproximadamente 23% ao final de todos os ensaios, possivelmente relacionada aos produtos intermediários formados durante a degradação e também à biomassa. Os valores de pH obtidos ao final de cada ensaio e a concentração de sólidos voláteis totais estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores médios de pH e sólidos voláteis totais obtidos ao final dos ensaios cinéticos.

DQO (mg/L)	1984	2827	3800	6354	7395	10.705	15.872
pH	7,4	7,3	7,3	7,2	7,3	7,3	7,4
SVT [mg/L]	4060	4280	4220	4700	4630	4570	4790

Houve aumento da concentração de sólidos voláteis em todos os frascos o que indicou formação de biomassa ativa nos sistemas. O pH esteve dentro da faixa de operação de sistemas anaeróbios.

A reação ocorrida nos reatores foi analisada como sendo de ordem zero, onde a velocidade da reação (r) é igual a constante da reação (K) e, como reação de primeira ordem.

No caso da análise da reação como ordem zero foi feito o ajuste linear para obtenção do valor da velocidade da reação para cada concentração de DQO empregada. Os valores obtidos para a velocidade da reação estão apresentados na Tabela 5.2

Tabela 5.2 – Velocidade da reação para concentração da vinhaça analisada.

DQO (mg/L)	r [mg/L.h]	R
1984	$9,3840 \pm 1,6539$	0,9063
2827	$10,4078 \pm 1,2345$	0,9421
3800	$10,3478 \pm 0,8233$	0,9612
6354	$13,0158 \pm 0,7768$	0,9727
7395	$10,3936 \pm 0,5108$	0,9767
10.705	$9,7996 \pm 0,7365$	0,9552
15.872	$9,1745 \pm 1,4243$	0,8977

A Figura 5.8 mostra os valores da velocidade da reação para as concentrações de vinhaça estudadas.

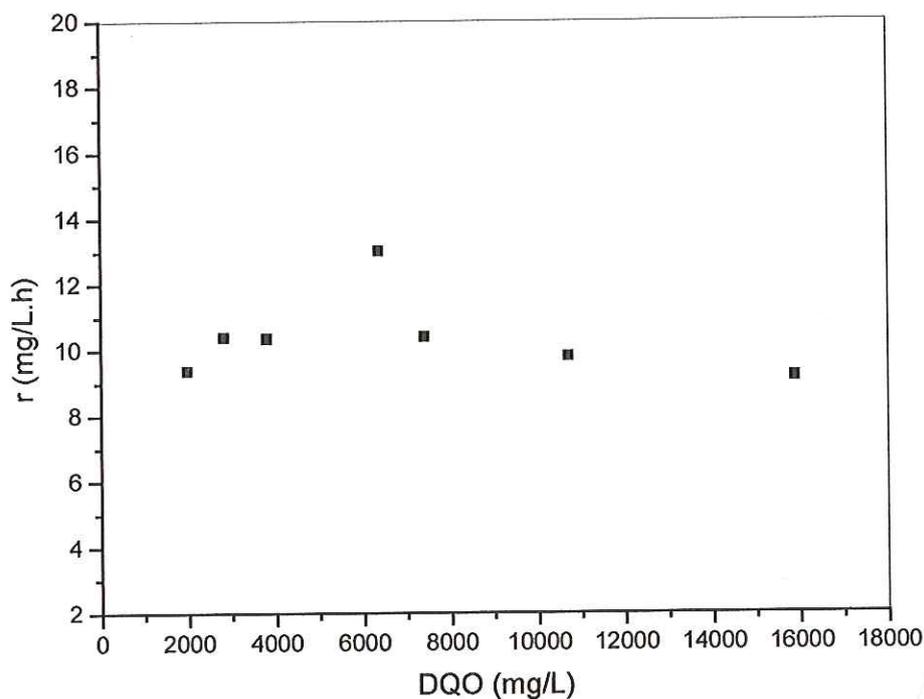


Figura 5.8- Velocidade da reação em função da concentração da vinhaça

Como pode ser observada na Tabela 5.2 e Figura 5.8 a velocidade de reação foi praticamente constante para valores de DQO no intervalo de 1984 a 15.872 mg/L, com valor médio da constante de reação de 10,3604 mg/(L.h).

Apesar do bom ajuste para cinética de ordem zero, também foi feita a análise da velocidade de reação como primeira ordem. Para tanto, foi necessário fazer o ajuste das equações para os resultados obtidos nos ensaios. A Tabela 5.3 contém as equações obtidas e os coeficientes de correlação para cada concentração de vinhaça estudada.

Para concentração inicial de biomassa nos ensaios de 2660 mg SVT/L a equação da velocidade específica observada para cada concentração de vinhaça empregada pode ser visualizada na Tabela 5.4.

Tabela 5.3 - Equações obtidas de DQO em função do tempo e coeficientes de correlação para cada concentração de vinhaça analisada.

DQO (mg/L)	Equação ajustada	R
1984	$DQO = 1798,2488 - 10,9876t + 0,0312t^2 - 2,8331 \cdot 10^{-5}t^3$	0,9263
2827	$DQO = 2471,8180 - 11,4142t + 0,0213t^2 - 1,1893 \cdot 10^{-5}t^3$	0,9466
3800	$DQO = 3658,6518 - 15,1422t + 0,0248t^2 - 1,2503 \cdot 10^{-5}t^3$	0,9609
6354	$DQO = 5631,8468 - 20,3049t + 0,0289t^2 - 1,3081 \cdot 10^{-5}t^3$	0,9618
7395	$DQO = 7371,4741 - 17,5405t + 0,0171t^2 - 5,3740 \cdot 10^{-6}t^3$	0,9670
10.705	$DQO = 9341,5162 - 13,6041t + 0,0089t^2 - 2,0861 \cdot 10^{-6}t^3$	0,9666
15.872	$DQO = 15.367,4454 - 11,6880t + 0,0021t^2 - 3,4229 \cdot 10^{-6}t^3$	0,9654

Tabela 5.4 - Equações da velocidade específica de utilização de substrato observada (r_{obs}) para cada concentração de vinhaça analisada.

DQO (mg/L)	r_{obs} [mg DQO/mg SVT.h]
1984	$-4,1307 \cdot 10^{-3} + 2,3872 \cdot 10^{-5}t - 3,1952 \cdot 10^{-8}t^2$
2827	$-4,2910 \cdot 10^{-3} + 1,5977 \cdot 10^{-5}t - 1,3413 \cdot 10^{-8}t^2$
3800	$-5,6926 \cdot 10^{-3} + 1,8624 \cdot 10^{-5}t - 1,4101 \cdot 10^{-8}t^2$
6354	$-7,6334 \cdot 10^{-3} + 2,1729 \cdot 10^{-5}t - 1,4753 \cdot 10^{-8}t^2$
7395	$-6,5942 \cdot 10^{-3} + 1,2835 \cdot 10^{-5}t - 6,0609 \cdot 10^{-9}t^2$
10.705	$-5,1143 \cdot 10^{-3} + 6,6917 \cdot 10^{-6}t - 2,3528 \cdot 10^{-9}t^2$
15.872	$-4,3940 \cdot 10^{-3} + 1,5789 \cdot 10^{-6}t - 3,8605 \cdot 10^{-9}t^2$

Sendo assim, nas Figuras 5.9 a 5.15 estão mostrados os ajustes do modelo cinético de primeira ordem, obtidos a partir do perfil de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo, para cada concentração de vinhaça.

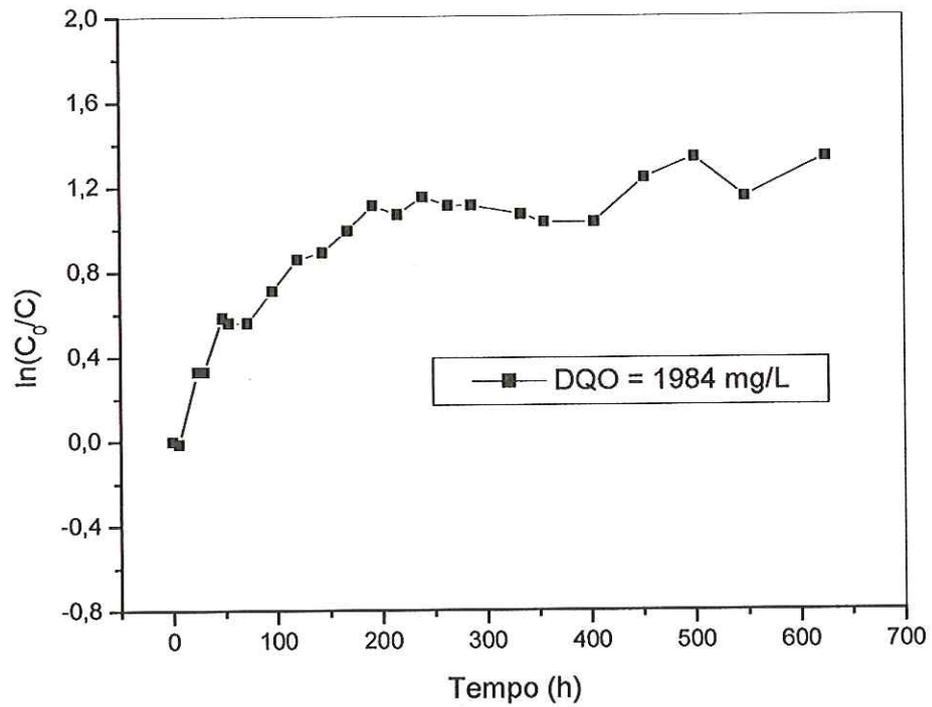


Figura 5.9 – Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 1984 mg/L de DQO.

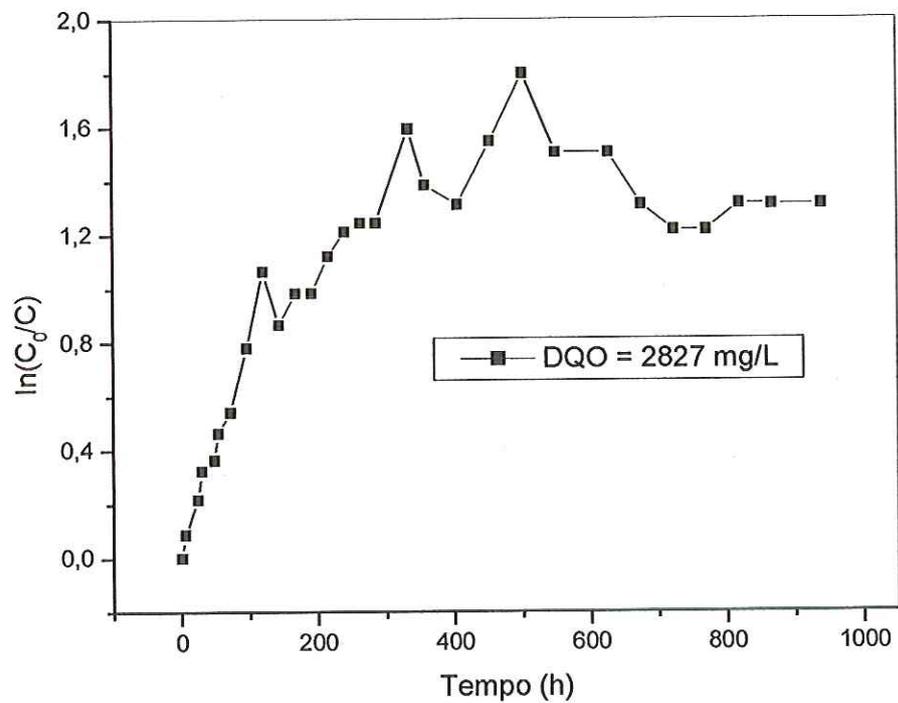


Figura 5.10 – Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 2827 mg/L de DQO.

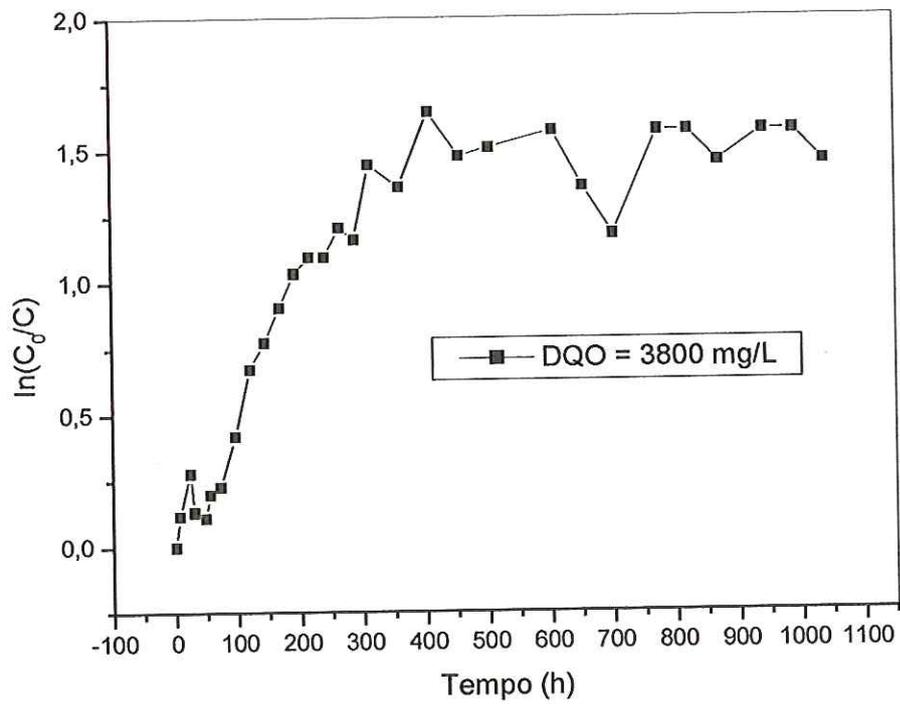


Figura 5.11 – Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 3800 mg/L de DQO.

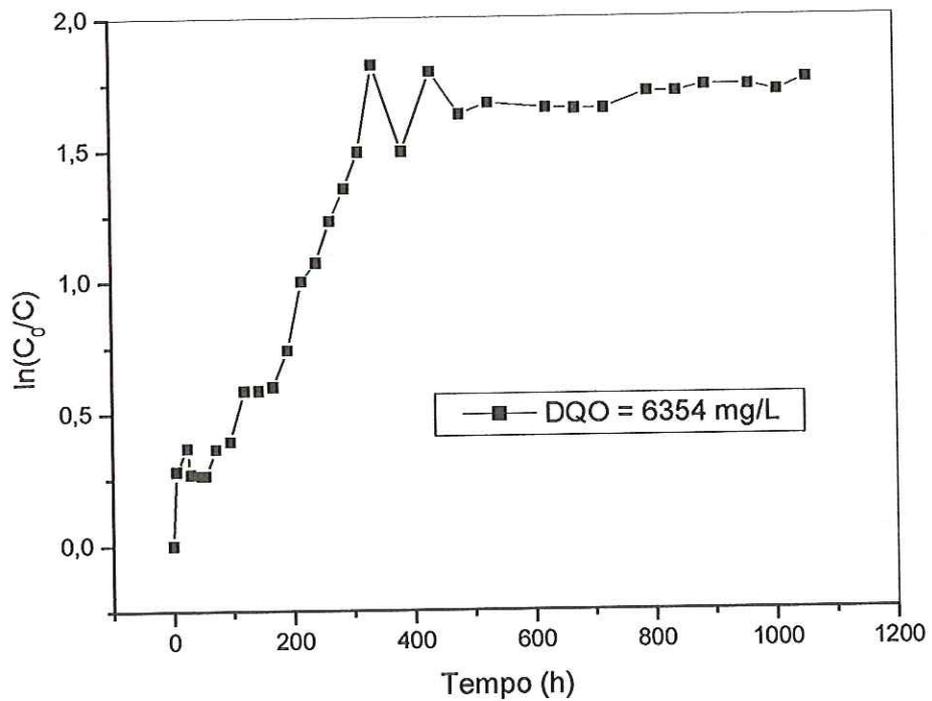


Figura 5.12 – Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 6354 mg/L de DQO.

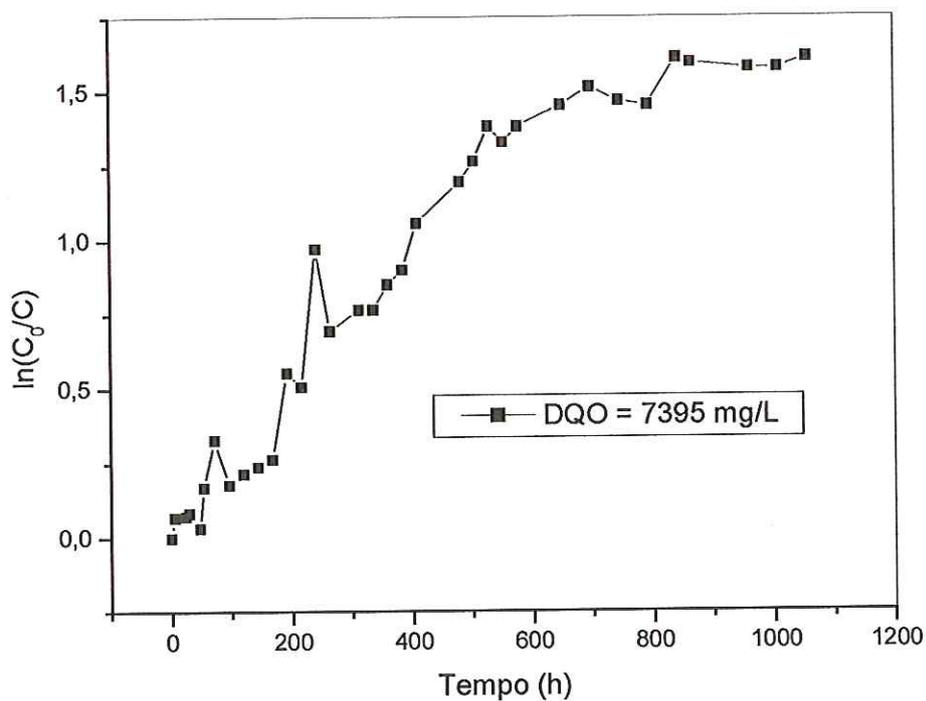


Figura 5.13 – Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 7395 mg/L de DQO.

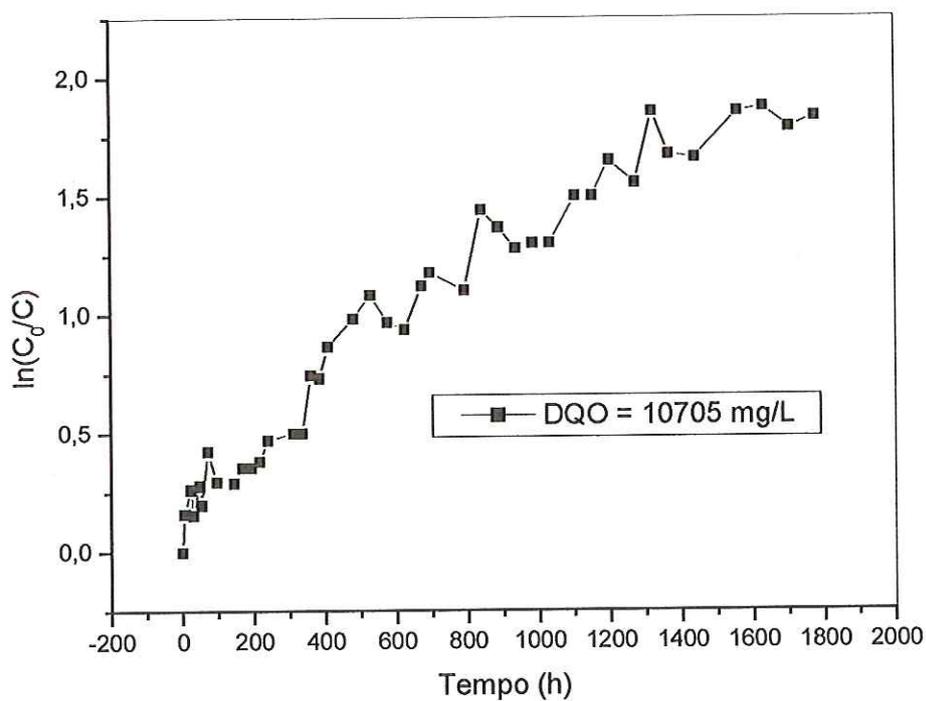


Figura 5.14 – Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 10.705 mg/L de DQO.

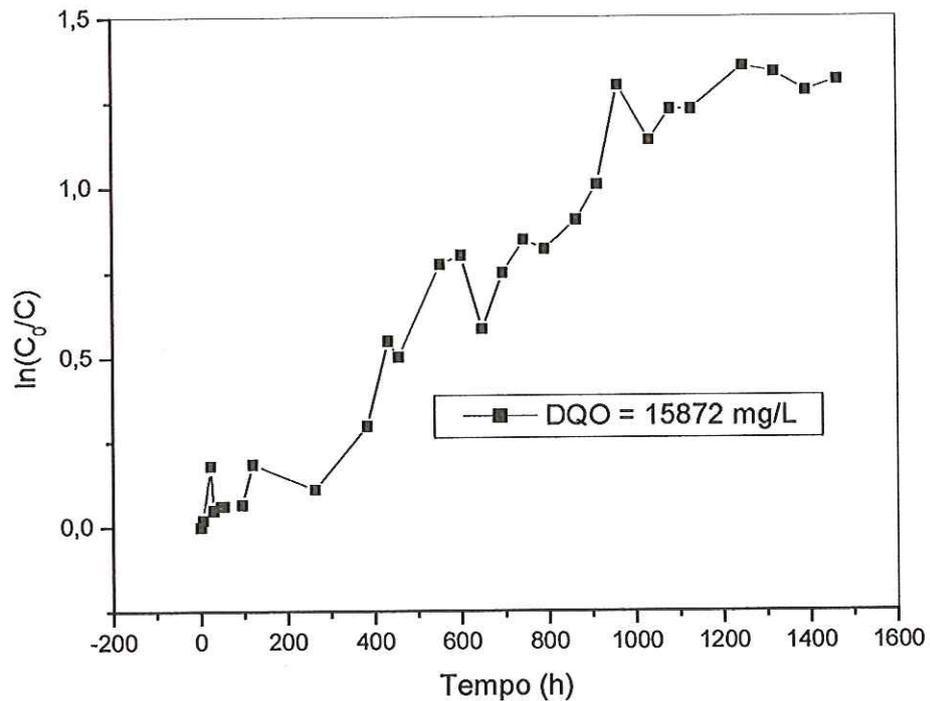


Figura 5.15 – Valores de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para 15.872 mg/L de DQO.

A Tabela 5.5 e a Figura 5.16 apresentam o parâmetro cinético específico de primeira ordem estimado para cada concentração de vinhaça.

Tabela 5.5 – Parâmetro cinético específico de primeira ordem estimado para cada concentração de vinhaça estudada e coeficientes de correlação obtidos.

DQO (mg/L)	$k [h^{-1}]$	R
1984	$0,00458 \pm 0,00044$	0,9496
2827	$0,00425 \pm 0,00032$	0,9607
3800	$0,00411 \pm 0,00022$	0,9758
6354	$0,00444 \pm 0,00028$	0,9697
7395	$0,00252 \pm 0,00014$	0,9706
10.705	$0,00142 \pm 0,00008$	0,9707
15.872	$0,00113 \pm 0,00007$	0,9669

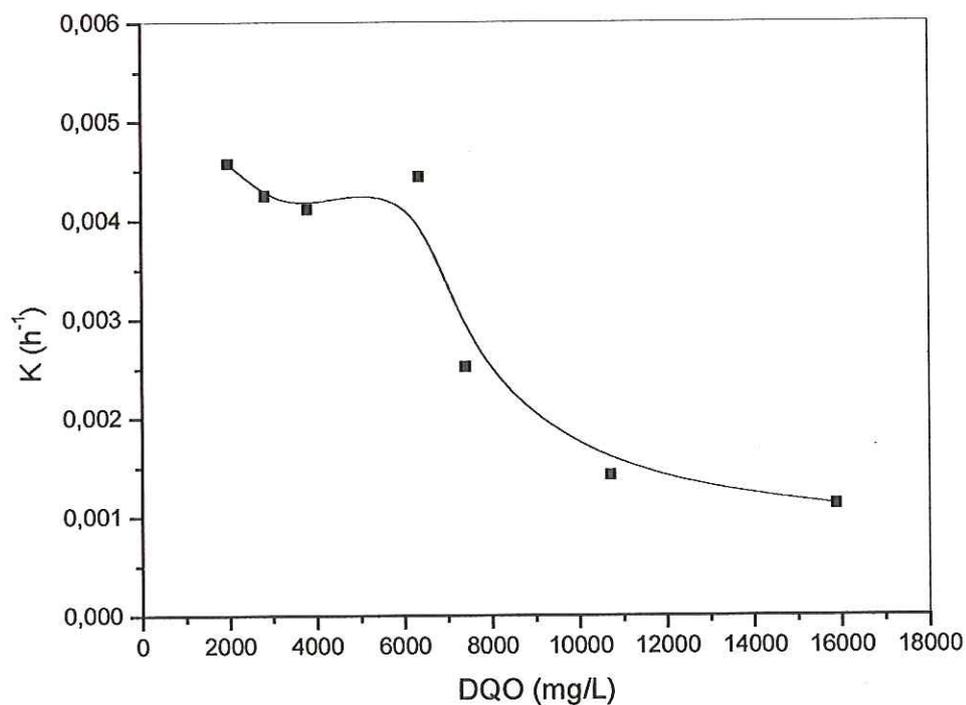


Figura 5.16 - Parâmetro cinético específico de primeira ordem estimado em função da concentração de vinhaça.

Como pode ser observada na Tabela 5.5 e Figura 5.16, o parâmetro cinético específico de primeira ordem não é constante, diminuindo linearmente com o aumento dos valores de DQO, no intervalo de 1984 a 15.872 mg/L. Com o parâmetro cinético específico de primeira ordem foi possível obter a velocidade de reação em função da concentração de vinhaça. A Figura 5.17 mostra os valores encontrados.

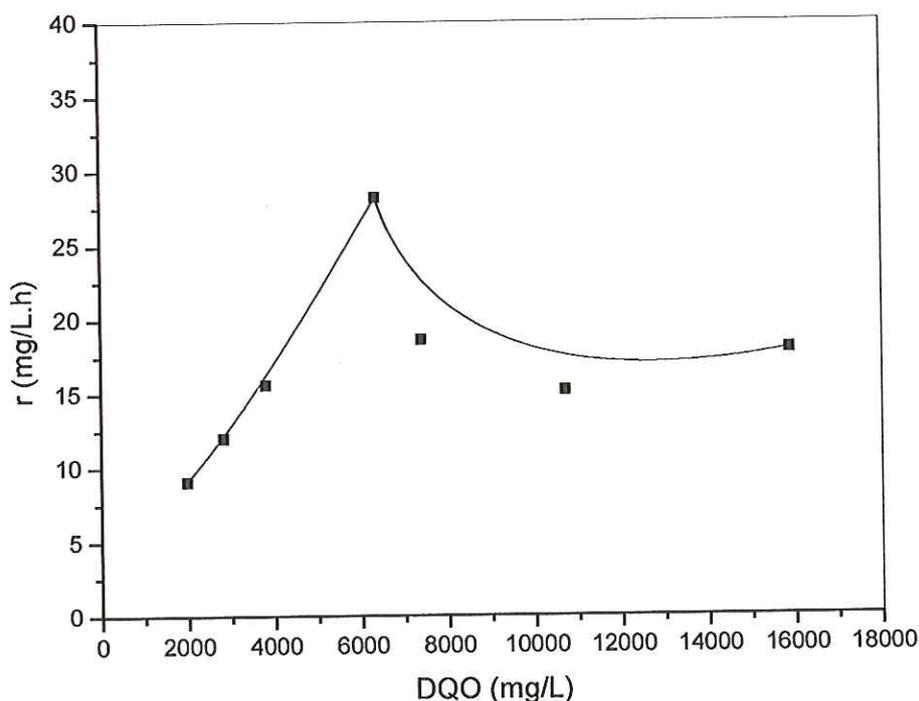


Figura 5.17 – Velocidade de reação em função da concentração de vinhaça.

Os dados indicam que pelos resultados dos parâmetros cinéticos específicos de primeira ordem não se mostrarem coerentes, a velocidade de reação ocorrida pode ser avaliada como sendo de ordem zero, para concentrações de vinhaça variando no intervalo de 1984 a 15.872 mg/L de DQO. Os ensaios cinéticos foram realizados com o objetivo de ter idéia do desempenho do consórcio microbiano adaptado com relação às concentrações de vinhaça que seriam empregadas no reator de leito fluidificado.

5.2 FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME PARA DIFERENTES MATERIAIS SUPORTE

Esta etapa do trabalho consistiu na realização de ensaios em batelada para avaliação da adesão microbiana em diferentes materiais suporte. Os materiais poliméricos testados foram poliamida, nylon e poliestireno.

No período de 28 dias foram retiradas amostras das partículas para análises do biofilme, sendo essas análises realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com aumento de 5000 x. As amostras foram retiradas com 12 horas, 7 dias, 15 dias e 28 dias.

5.2.1 Análise do biofilme para partículas de poliamida

Segundo ARAÚJO (1995) as características do suporte são um dos principais fatores que afetam a formação e desenvolvimento do biofilme. Quanto maior a rugosidade das partículas, maior a taxa de adesão e menor o efeito das forças de cisalhamento do sistema sobre o biofilme formado.

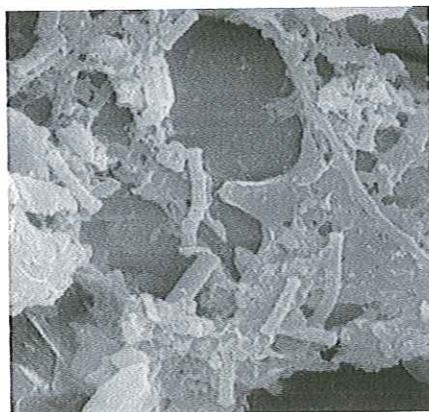
A figura 5.18 apresenta as fotos do MEV, para as partículas de poliamida, após 12 horas, 7 dias, 15 dias e 28 dias. Após 12 horas, esse material apresentou-se favorável a colonização e adesão de microrganismos, com a presença de bacilos, e segmentos de *Methanosaetas sp.* Com 7 dias de ensaio, foram encontrados bacilos, filamentos e morfologias semelhantes a *Methanosaetas sp.* Após 15 dias de ensaio, percebe-se a partícula com maior colonização, com predominância de cocos, bastonetes, bacilos e filamentos. Morfologias semelhantes a *Methanosaetas sp.* foram predominantes após 28 dias de ensaio, além de bacilos e bastonetes.



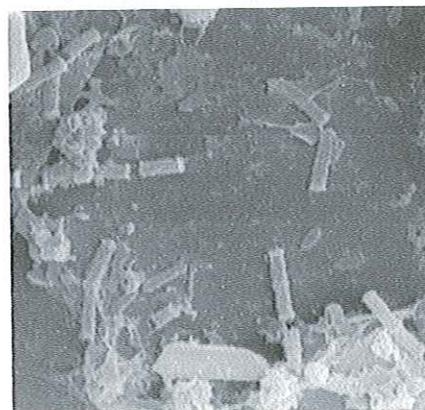
(a) Poliamida – 12 horas (5000 x)



(b) Poliamida – 7 dias (5000 x)



(c) Poliamida – 15 dias (5000 x)



(d) Poliamida – 28 dias (5000 x)

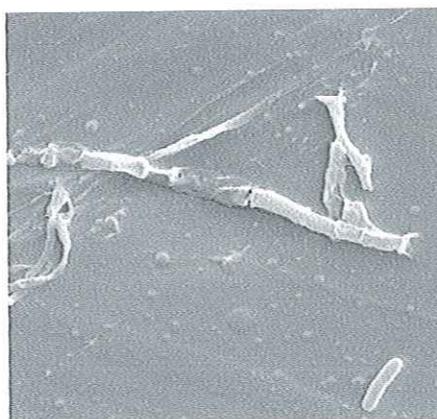
Figura 5.18 – Fotos de MEV para partículas de Poliamida.

5.2.2 Análise do biofilme para partículas de nylon

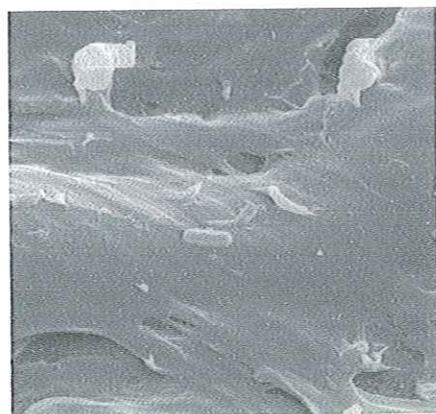
A Figura 5.19 apresenta os ensaios com partículas nylon como suporte. Como pode ser observado, esse material também favoreceu a formação de biofilme, com presença de bacilos, segmentos de *Methanosaetas sp* a 12 horas de ensaio e a 7 dias. Após 15 dias de ensaio, segmentos de *Methanosaetas sp* e bacilos foram encontrados, sendo que após 28 dias, a colonização apresentava-se maior, com grande quantidade de bacilos, cocos e segmentos de *Methanosaetas sp*.



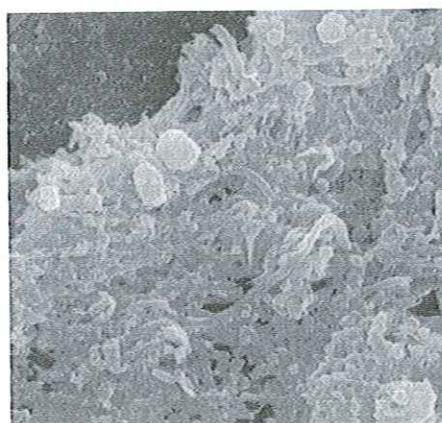
(a) Nylon – 12 horas (5000 x)



(b) Nylon – 7 dias (5000 x)



(c) Nylon – 15 dias (5000 x)



(d) Nylon – 28 dias (5000 x)

Figura 5.19 – Fotos de MEV para partículas de Nylon.

5.2.3 Análise do biofilme para partículas de poliestireno

Pode-se verificar pela microscopia, que a formação do biofilme não foi uniforme em toda a partícula, independente do material, podendo ser devido às condições de agitação impostas pelos ensaios no shaker, desfavorecendo a adesão microbiana.

A partícula de poliestireno, após o ataque com sulfocrômica e ácido nítrico, apresentou superfície rugosa e presença de poros, o que aparentemente deve favorecer a adesão do biofilme.

Como pode ser observado na Figura 5.20, a formação do biofilme na partícula de poliestireno após 12 horas é irregular, com presença de filamentos e bacilos. Após 7 dias, foram encontrados também bacilos e bastonetes, porém também de forma irregular. Nas partículas após 15 dias, verificou-se que a colonização permanecia pequena e irregular, com filamentos e bacilos. Depois de 28 dias, as partículas de poliestireno apresentaram presença de modo disperso de bastonetes e bacilos.

Pode-se verificar através de microscopia, que a formação do biofilme não foi uniforme em toda a partícula, independente do material polimérico, podendo ser devido às condições de agitação impostas pelos ensaios no shaker, que provavelmente podem desfavorecer a adesão microbiana.

A partir dos resultados obtidos por SANCINETTI (2004) em seu estudo com um reator semelhante ao usado nessa pesquisa, optou-se pela utilização de poliestireno como suporte do reator anaeróbio de leito fluidificado.

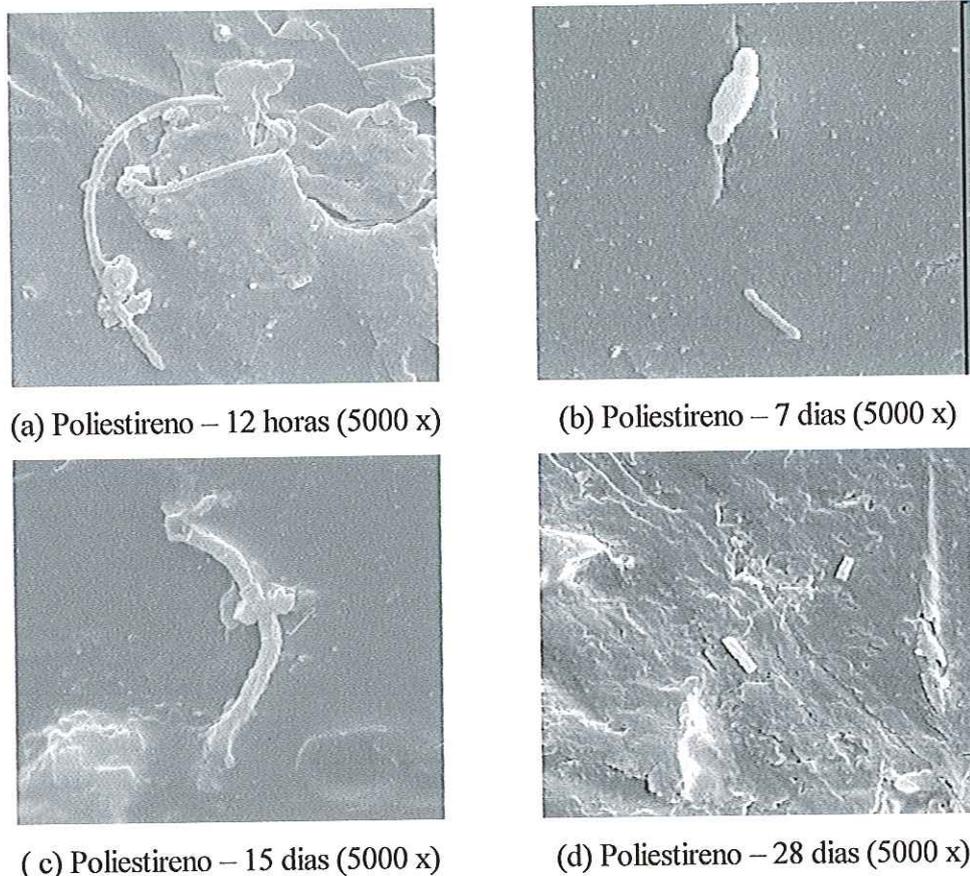


Figura 5.20 – Fotos de MEV para partículas de Poliestireno.

5.3 INOCULAÇÃO DO REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

Após inoculação do reator, como descrito no item 4.6 este foi mantido em recirculação por 13 dias. Durante este período, foram feitas análises diárias de DQO e verificação do pH do sistema. Vinhaça foi adicionada sempre que a concentração de DQO ficava abaixo de 30% da concentração inicial, de aproximadamente 5000 mg/L.

Outro parâmetro observado foi o aumento de pH no reator, apesar da adição de Bicarbonato de Sódio (solução tampão) na solução de vinhaça diluída. Assim, sempre que necessário nessa fase, foi feita, após verificação, correção do pH com Ácido Fosfórico, objetivando manter o reator operando dentro da faixa descrita por Speece de 6,5 a 8,3, para não comprometer a atividade dos microrganismos metanogênicos. A Tabela 5.6 apresenta os dados obtidos nesse período em circuito fechado.

Tabela 5.6 – Resultados obtidos no reator em circuito fechado

Tempo (dias)	pH ₁ (8 horas)	pH ₂ (17 horas)	DQO (mg/L)
0	–	8,2	4410
1	8,7 – 7,2	8,4 – 7,1	3959
2	8,5 – 7,2	8,2 – 7,1	2642
3	8,2 – 7,3	8,2 – 7,1	1720
4	8,2 – 7,2	7,5	1352
5	7,5	8,1 – 7,1	1247
*6	8,3	8,5 – 7,4	3537
7	8,5	8,6 – 7,4	1983
8	8,7 – 7,5	8,3 – 7,2	1720
*9	8,5 – 7,3	8,2	4590
10	8,3 – 7,2	8,1	3748
11	8,6 – 7,2	8,0	2747
12	8,6 – 7,2	7,7	2089

* adição de vinhaça ao sistema

Os dois valores de pH observados em cada coluna, representam o pH antes e após a correção com Ácido Fosfórico. Ao final do período em recirculação, foi retirada amostra para análise da concentração de sólidos voláteis totais, indicando a existência de biomassa ativa no sistema, com valor de 5100 mg/L, próximo ao encontrado no ensaio cinético.

5.4 DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIFICADO

5.4.1 Remoção de DQO

Nesta etapa de operação do sistema em circuito aberto, verificou-se a eficiência do reator anaeróbio de leito fluidificado, preenchido com partículas de poliestireno, no tratamento da vinhaça, sob condições mesofílicas, a diferentes concentrações.

A Figura 5.21 mostra os resultados obtidos para a vazão do efluente ao longo da operação do reator.

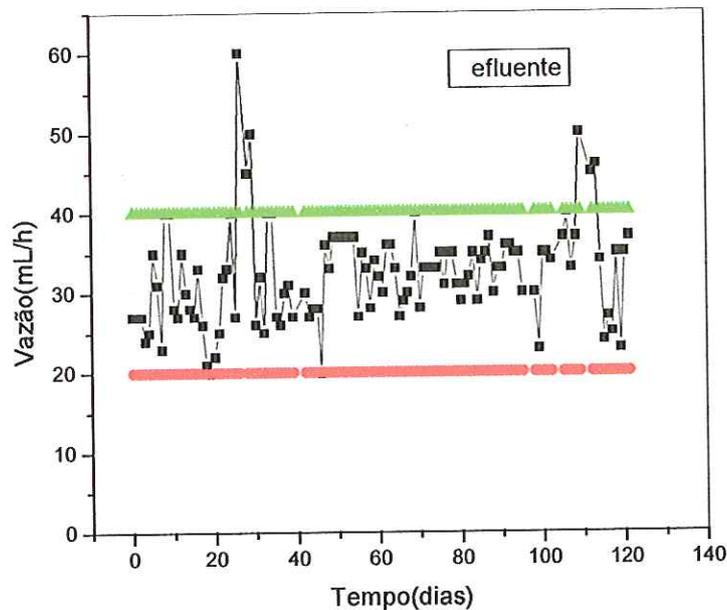


Figura 5.21 – Variação da vazão efluente

O controle da vazão efluente do reator é de fundamental importância na eficiência do processo de degradação. O TDH fixado para o reator foi de 24 h, sendo, a vazão de alimentação calculada em 30ml/h.

A partir da dificuldade em se controlar a vazão, devido, principalmente à sensibilidade da bomba, a faixa tolerada para operação do reator foi fixada em 30 ± 10 ml/h. Nota-se pela Figura 5.21, instabilidade nos valores de vazão efluente, principalmente devido a dificuldade na calibração da bomba de alimentação. Oscilações na rede elétrica e quedas de energia promoveram a descalibração das bombas, resultando em variações na vazão e eficiência do reator.

As Figuras 5.22 e 5.23 mostram a variação temporal da DQO da vinhaça afluente e efluente e a eficiência de remoção de DQO, ao longo da operação do reator.

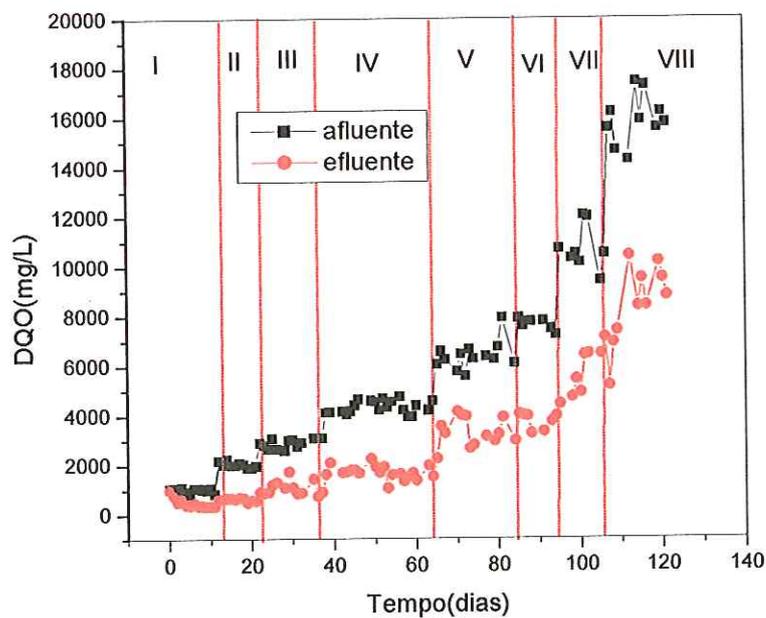


Fig. 5.22 – Variação da DQO em função do tempo

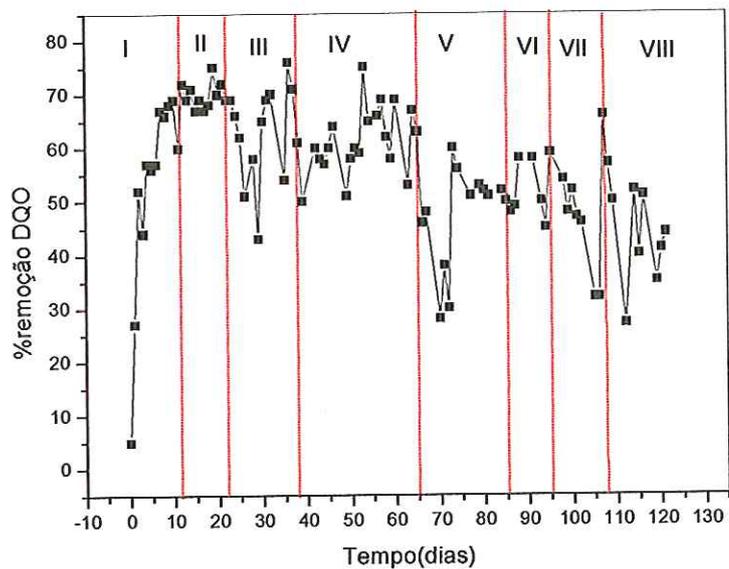


Fig. 5.23 – Remoção de DQO em todas as fases

A partida do reator, com concentração de 1009 mg/L foi rápida, porém gradativa, como ilustra a Figura 5.22 levando aproximadamente sete dias para atingir o estado estacionário em termos de eficiência de remoção de DQO, com média de 57%.

Esta resposta do reator pode ser atribuída ao fato do sistema ter sido mantido em ciclo fechado por 13 dias, proporcionando a adesão microbiana nas partículas de poliestireno.

Aumentada a concentração para 2023 mg/L, a resposta do reator após 24 h foi rápida, tempo este correspondente ao TDH, atingindo a estabilização em termos de remoção de DQO, o que pode estar ligada a uma biomassa mais adaptada a flutuações de concentrações. A média de eficiência de remoção para essa concentração foi de 70%.

Com o aumento da concentração para 2895 mg/L (22º dia), o reator mostrou-se inicialmente adaptado a nova condição, com remoção de DQO de aproximadamente 70% nos três primeiros dias para essa concentração. A partir daí, oscilações na vazão acima da faixa considerada ($30\text{mL} \pm 10\text{mL}$), ocasionaram perda da eficiência, devido à diminuição do TDH.

Acertada a vazão de alimentação, a eficiência foi retomada, com exceção do 36º dia, quando uma queda de energia desligou a bomba de refluxo, permanecendo apenas a bomba de alimentação funcionando durante 22 horas.

No 38º dia, a concentração da água residuária foi mudada para 4329 mg/L, como mostra a Figura 5.21, permanecendo nessa condição por 27 dias, atingindo eficiência média de 65%.

O reator apresentou problemas no 53º dia de operação, devido à formação na parte superior de um aglomerado de lodo e partículas, impossibilitando a água residuária de circular. Foi necessário assim, abrir o topo do reator e homogeneizar o líquido para que o aglomerado se desfizesse. Optou-se também, pela limpeza feita na parte superior do reator (topo), pois o acúmulo de lodo poderia entupir a saída do efluente, podendo também retornar por recirculação, o que aumentaria a densidade do afluente, prejudicando o processo de fluidificação e manutenção do leito.

O sistema foi deixado em recirculação por 24 horas, quando foi ligada a bomba de alimentação. A resposta do reator pode ser notada no 54º dia, quando ocorreu um aumento na eficiência de remoção, após suspensão da alimentação e posterior recirculação.

A concentração foi alterada no 65º dia para 6382 mg/L, permanecendo por 20 dias nessa condição, com eficiência média de remoção de 48%. No 71º dia nessa concentração, a eficiência de remoção caiu para 28%, provavelmente pela sobrecarga da concentração de vinhaça, resultante do desligamento da bomba de refluxo, fazendo com que apenas a bomba de alimentação funcionasse.

A partir da perda da eficiência do sistema por três dias consecutivos, optou-se mais uma vez pela limpeza na parte superior do topo do reator e troca do tubo interno superior para fixação da tela de proteção, antes apenas encaixada na parte superior do tubo. A parte superior do reator foi então lavada com solução de vinhaça diluída e o reator deixado em recirculação por 5 horas, antes de ser ligado novamente com a mesma concentração.

Apesar da interferência no processo, a resposta do reator foi rápida, retornando à eficiência de remoção de DQO de 60%, sugerindo a necessidade de limpeza periódica para retirada de lodo acumulado e desobstrução das saídas.

No 85º dia, a concentração foi novamente aumentada para 7652 mg/L, permanecendo por 10 dias com eficiência média de remoção de 51%.

A concentração de 10732 mg/L, a que se propôs o presente trabalho foi atingida no 95º dia de funcionamento do reator. O desempenho para essa concentração mostrou-se satisfatório, com eficiência média de remoção de DQO de 51% até o dia 102. No 103 dia, ocorreu queda na eficiência, com remoção de 32%, podendo estar novamente ligada à problemas já descritos anteriormente, de limpeza e irregularidade na vazão.

Visando-se verificar a resposta do reator frente a uma sobrecarga, optou-se no 106º dia, por alterar a concentração para 15874 mg/L.

As Figuras 5.24, 5.25 e 5.26, mostram a variação da carga orgânica volumétrica aplicada (COV_a) e remanescente (COV_m) no reator, a carga orgânica removida (COV_r) e a carga orgânica específica ($COV_{esp} = COV_r/COV_a$), durante todas as fases do reator.

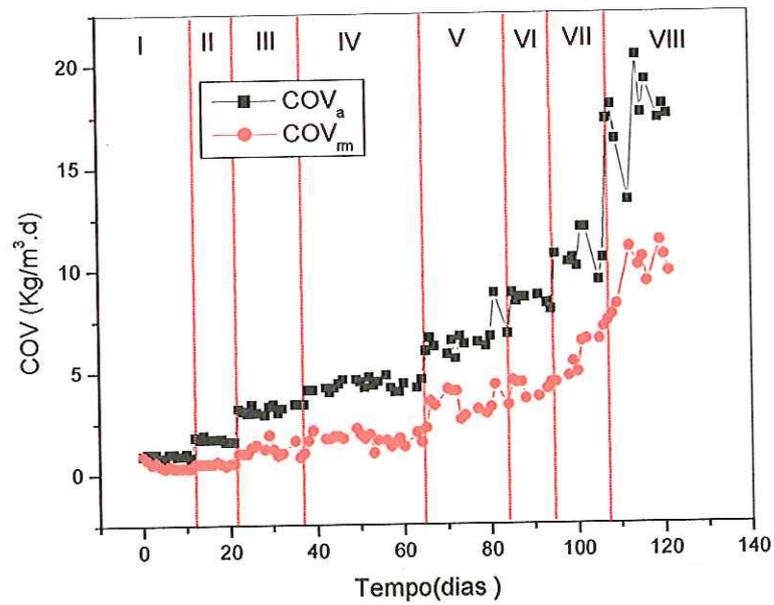


Fig. 5.24 – Variação da COV em função do tempo

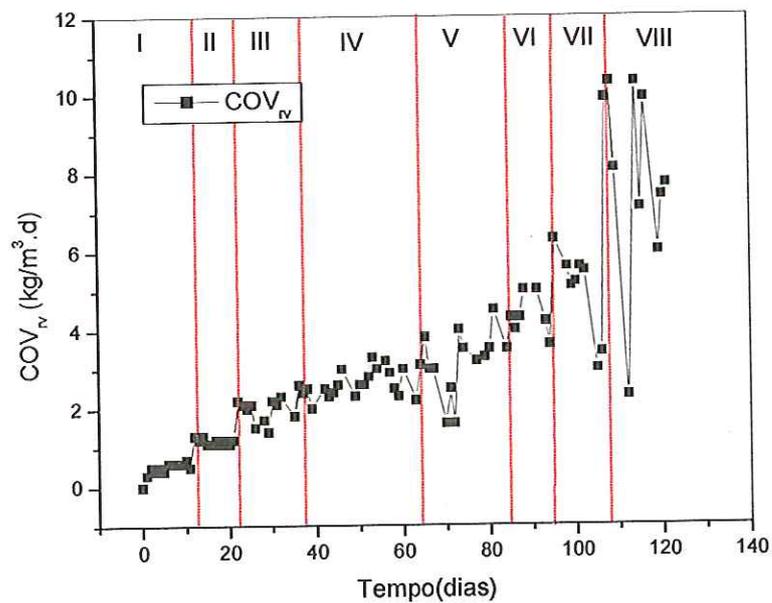


Fig. 5.25 – Variação da COV_{IV} em função do tempo

Como pode ser observado pelas Figuras 5.24 e 5.25, a COV_{IV} aumentou em todas as fases, a partir da COV_a, apesar dos problemas operacionais ocorridos, mostrando assim a robustez do reator de leito fluidificado, atingindo na Fase VIII valor médio aproximado de 8 kg/m³.d.

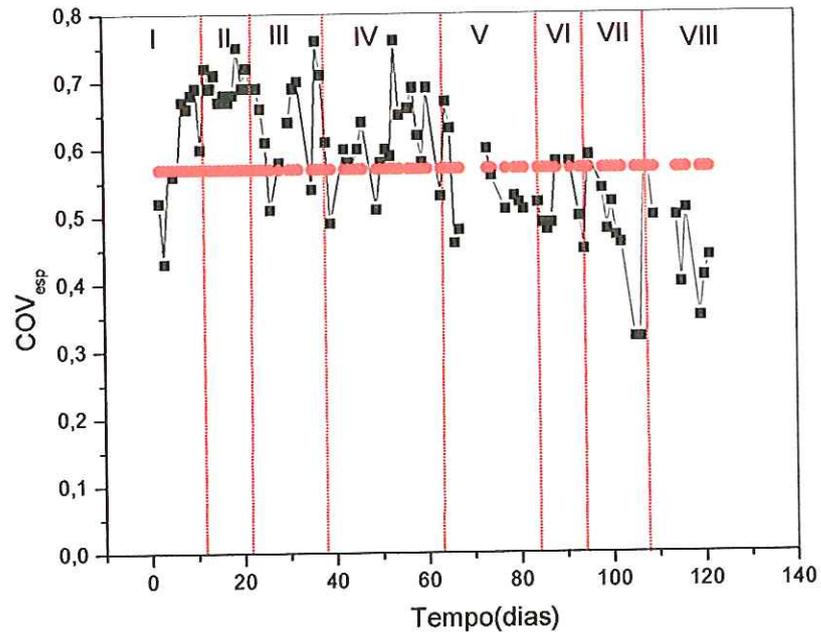


Fig. 5.26 – Variação da COV_{esp} em função do tempo

A COV_{esp} , que relaciona a carga orgânica removida pela carga orgânica aplicada (Fig. 5.26) observada durante as diferentes fases do reator, apresenta valores acima da média na maioria das fases, com valores abaixo, principalmente nas Fases VII e VIII, onde ocorreu queda na eficiência do reator.

A Tabela 5.7 apresenta os dados médios das porcentagens de remoção de DQO, assim como os resultados médios das vazões e TDH para cada faixa de concentração aplicada ao reator.

Além do Tempo de Detenção Hidráulico baseado na altura total do reator (80cm), calculou-se o Tempo de Detenção Hidráulico reacional, obtido a partir da altura do leito de fluidificação (63cm).

Tabela 5.7 – Resultados médios obtidos para cada faixa de concentração de vinhaça, aplicada no reator preenchido com partículas de poliestireno.

C vinhaça (mg/L)	% remoção	Vazão (ml/h)	TDH (h) ¹	TDH _r (h) ²
1009	57	30	25,6	20,2
2023	70	27	28,5	22,4
2895	63	36	21,4	16,8
4329	65	32	24	18,9
6382	48 (*53)	32	24	18,9
7652	51	35	22	17,3
10732	51	31	24,8	19,5
15874	46 (**51)	35	22	17,3

TDH (h)¹: tempo de detenção hidráulico baseado na altura do reator (volume de 770 mL).

TDH (h)²: tempo de detenção hidráulico reacional baseado na altura do leito (volume de 606 mL).

*, ** média recalculada, excetuando-se um ponto por problemas operacionais.

Os resultados sobre o desempenho do reator possuem relação direta com sua operacionalidade, principalmente quanto ao controle de vazão. Os valores relacionados de eficiência de remoção na Tabela 5.7, para concentrações de vinhaça de 6382 mg/L e 15874 mg/L em asterisco foram obtidos através da exclusão de um ponto, onde ocorreu, além de queda de energia no sistema, problemas operacionais relacionados a limpeza das mangueiras e topo do reator, provocando variações na vazão. Sendo assim, se esses pontos fossem desconsiderados o índice de remoção seria maior, como pode ser observado na tabela 5.7.

A Tabela 5.8 apresenta alguns dados experimentais obtidos em reatores anaeróbios para o tratamento da vinhaça.

Tabela 5.8 – Dados experimentais de reatores anaeróbios no tratamento da vinhaça

Referência	Reator	T (° C)	Tipo Vinhaça	COV (Kg/m ³ .d)	TDH (h)	DQO (mg/L)	% Rem.
Pesquisa atual	RALF	30	Cana	1,0 – 16	24	1009 – 15874	51-70%
SOUZA et al. (1992)	UASB	55	Cana	25 – 30	10,8	11250-13500	72%
HARADA et al. (1996)	UASB	55	Cana	2,4 – 28	-	-	39-67%
RINTALA (1991)	UASB	38 – 40 55	Cana	18 18 (recircul)	11	8280	60%
BALAGUER (1997)	RALF	35	Vinho	24	17,8	17760	89%
PEREZ et al. (1999)	RALF	55	Vinho	32,3 5,9	11 61,2	14850 15045	82,5 97
TELH (2001)	RAHLF	55	Cana	9,1	26,4	10000	31-69%
FDZ-POLANCO et al. (2001)	RALF	33	Açúcar de beterraba	1,7	-	--	93
LALOV et al. (2001)	Leito Fixo	37	Vinho	12,2	120	61000	92

Observando-se a Tabela 5.8, nota-se que vários pesquisadores já estudaram a degradação da vinhaça e o desempenho de diversas configurações de reatores, como UASB, RAHLF, RALF e Reator de Leito Fixo e percebe-se que os resultados das pesquisas são enfocados a partir de inúmeras variáveis, estando, portanto, o desempenho dos diferentes sistemas, dependentes de diversos fatores como tipo de inóculo utilizado, composição da água residuária, configurações do reator, tempo de detenção hidráulica, carga orgânica aplicada, faixa de temperatura, etc.

Os resultados alcançados por este reator, no presente trabalho, em termos de eficiência de remoção (51-70%) encontram-se próximos dos resultados obtidos por SOUZA et al. (1992) em um reator UASB, que como nesta pesquisa empregou vinhaça de cana de açúcar.

Além da configuração do reator o tempo de operação parece ser de fundamental importância já que possíveis desequilíbrios que ocorram podem ser superados com o tempo, o que geralmente denota em recuperação da eficiência de

remoção. Isto pode ser verificado no estudo de SOUZA et al. (1992) que operando por 280 dias, somente após 160 dias, conseguiu recuperar o processo, depois da diminuição da carga orgânica e recuperação da biomassa. No presente estudo, cuja operação foi de 122 dias, apesar de não haver necessidade de um período longo para adaptação do lodo, confirmada por uma rápida partida, os problemas enfrentados durante a operação foram superados sem haver diminuição da carga orgânica, para melhorar a condição de adaptação da biomassa existente. A faixa de temperatura também é um ponto a ser avaliado entre os dois estudos, já que como pode ser observado pela Tabela 5.8, este reator operou na faixa mesofílica enquanto que o UASB, na faixa termofílica, o que implica em suportar maior carga orgânica.

Outro ponto a ser salientado, é que não houve na presente operação, a adição de nutrientes, o que poderia favorecer a biomassa microbiana, sendo apenas adicionada uma solução tampão (NaHCO_3), o que em termos econômicos, favorece o tratamento.

A verificação da quantidade de Nitrogênio Total e Potássio, em amostras coletadas na Fase VI (8000 mg/L) e Fase VIII (15000 mg/L) mostram que as quantidades desses dois nutrientes mantiveram-se praticamente constantes no afluente e efluente, para essas concentrações. A Tabela 5.9 mostra os resultados obtidos para amostras da Fase VI e Fase VIII.

Tabela 5.9 – Resultados obtidos para Fase VI (7652 mg/L) e Fase VIII (15874 mg/L) do reator

Amostras		pH	DQO	% Rem.	DBO	%	N Total	K
			(mgO_2/L)	DQO	(mgO_2/L)	Rem:	(mgN/L)	(mgK/L)
						DBO		
Fase VI	Afluente	7,8	7200	45	4479	44	318	829
	Efluente	8,5	3950		2514		227	887
Fase VIII	Afluente	7,9	16200	42	10807	29	347	1567
	Efluente	8,1	9500		7679		304	1596

Segundo SOUZA et al. (1992) em seu estudo, provavelmente o reator UASB poderia operar sem a adição de N e com baixa adição de P. O potássio, verificado pelo pesquisador e confirmado pela Tabela 5.9, demonstra não ser removido pelo processo, o que faz da vinhaça tratada pelo processo anaeróbico, um efluente ainda com alta carga nutricional. O valor da concentração de potássio efluente maior que o valor afluente

encontrado na Tabela 5.9, pode ter sido decorrente da variabilidade do método de análise.

Como pode ser verificado pela Tabela 5.8, HARADA et al. (1996) operando um reator UASB por 430 dias, também sob condições termofílicas, obteve eficiência de remoção de DQO entre 39%-67% e DBO de 80%, com carga orgânica de 2,4-28 Kg/m³.d, mostrando com isso, a variabilidade de fatores que podem interferir no desempenho do processo, já que foi usado o mesmo tipo de reator. Segundo o autor, valores encontrados de baixa DQO e alta DBO, no tratamento da vinhaça, podem ser decorrentes de materiais refratários constituintes da própria vinhaça e que a porção biodegradável poderia ser removida pelo processo. Segundo WIEGANT & LETTINGA (1985) alguns componentes orgânicos como os compostos fenólicos presentes na vinhaça, produzidos através da oxidação, são além de refratários, tóxicos aos microrganismos metanogênicos.

Isto pode ser verificado no presente trabalho, principalmente nos ensaios cinéticos, onde a degradação em diferentes concentrações ocorreu até aproximadamente 80% da concentração inicial, sendo verificada uma DQO residual de 20%, provavelmente devido a presença desses materiais refratários.

Ainda com relação à reatores UASB, RINTALA (1991) operando dois reatores com vinhaça com faixas de temperaturas diferentes, obteve remoção de 60% sob condições mesofílicas, necessitando de recirculação para atingir a mesma eficiência de remoção, sob condições termofílicas. O pesquisador realça a vantagem da recirculação, utilizada também no reator anaeróbio de leito fluidificado estudado, podendo aumentar a eficiência de remoção de DQO, provavelmente devido ao maior contato entre o lodo e a água residuária.

Observa-se na Tabela 5.8 duas pesquisas com reatores de filme fixo que podem ser avaliados comparativamente ao reator de leito fluidificado deste trabalho. A operação de um RAHLF por 64 dias, na degradação da vinhaça de cana-de-açúcar foi estudada por TELH (2001) sob condições termofílicas, com eficiência de remoção atingida e parâmetros operacionais similares aos utilizados neste trabalho. No trabalho desenvolvido por TELH (2001) a carga orgânica inicial foi alta, obtendo eficiências de remoção inicialmente baixas, só atingindo remoção de 68% após 64 dias de operação nessa mesma concentração, o que sugere que a eficiência de remoção pode aumentar a partir da existência de uma biomassa mais adaptada a uma mesma concentração.

LALOV (2001) operando um reator de leito fixo, obteve eficiência de remoção alta, porém utilizando vinhaça de vinho e TDH de 120 horas.

No presente trabalho obteve-se a eficiência de remoção para determinada concentração, logo após 24 de alimentação nessa mesma concentração, podendo estar relacionada a melhor adaptação do lodo de aves à vinhaça e características hidrodinâmicas do reator anaeróbio de leito fluidificado.

Existem poucos trabalhos sobre o reator anaeróbio de leito fluidificado no tratamento da vinhaça, principalmente de cana-de-açúcar. As características da água residuária são fatores importantes na remoção de DQO em qualquer tipo de configuração.

PEREZ et al. (1999) e FDZ-POLANCO et al. (2001) avaliaram esse tipo de reator, porém tratando vinhaça de vinho e vinhaça de mosto de açúcar de beterraba, alcançando eficiências de remoção de DQO acima de 90%.

BALAGUER (1997) estudou o desempenho de um RALF tratando vinhaça de vinho, sob condições mesofílicas, obtendo eficiência de remoção de 89%. Essa eficiência, comparativamente com a alcançada neste trabalho, pode estar relacionada ao período de partida do reator ser feito em degraus, procedimento também utilizado neste trabalho e também ao tipo de material suporte que foi utilizado pela pesquisadora, resultando na formação de um biofilme com biomassa aderida, capaz de degradar eficazmente a vinhaça.

Além disso, provavelmente a vinhaça de vinho e de beterraba devem ser mais facilmente degradáveis, porém para comprovar-se essa afirmação, seria necessária uma composição mais detalhada da vinhaça, as quais os autores não apresentam em suas pesquisas.

Diante do exposto, apesar dos vários fatores interferentes no processo que determinam o desempenho dos diferentes sistemas, pode-se afirmar que o modelo proposto de reator, pode ser avaliado como uma alternativa viável para a degradação da vinhaça.

5.4.2 Demais parâmetros monitorados

As Figuras 5.27 e 5.28, mostram os resultados obtidos para o pH afluente e efluente e concentração de alcalinidade a bicarbonato para todas as fases de operação do reator.

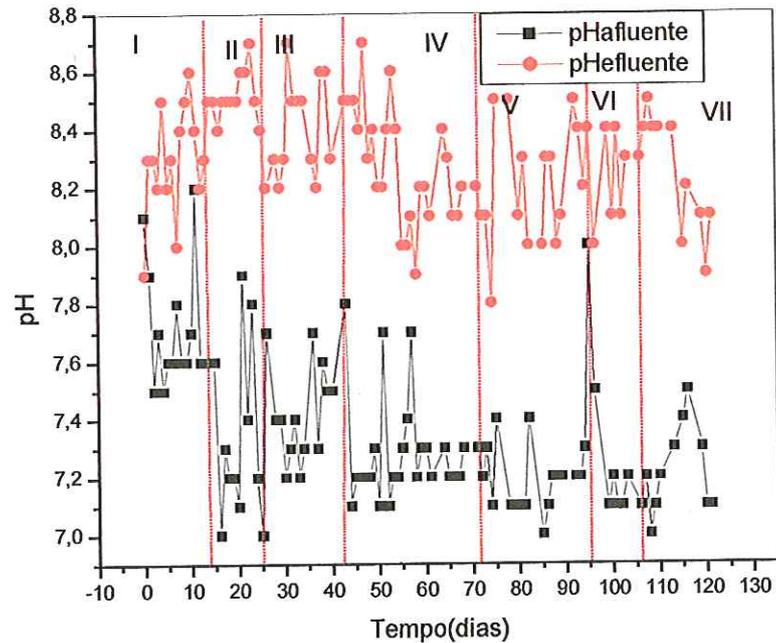


Fig. 5.27 Variação do pH com o tempo para todas as fases do reator

Os valores obtidos mostram que o pH manteve-se estável, ou seja, dentro da faixa de operação de sistemas anaeróbios, entre 6,5 e 8,3, em todas as faixas de operação do reator. Segundo SPEECE (1996), a operação de um reator anaeróbio com pH constantemente abaixo de 6,5 ou acima de 8,3, pode ocasionar diminuição significativa da taxa de produção de metano.

Ao longo do tempo de operação do sistema, verificou-se um aumento no pH do efluente do reator, comparado ao afluente. Isso pode ser atribuído a geração de alcalinidade no reator, indicativo do equilíbrio no sistema. Mesmo com a queda da eficiência do reator durante a Fase VII e Fase VIII, não foram observadas alterações de pH, provavelmente devido a adição de bicarbonato de sódio, que tamponou o sistema.

Os valores médios de pH afluente e efluente estão expostos na Tabela 5.10

Tabela 5.10- Valores médios de pH afluente e efluente para cada concentração aplicada

C vinhaça (mg/L)	pH afluente	pH efluente
1009	7,7	8,3
2023	7,4	8,5
2895	7,4	8,4
4329	7,3	8,3
6382	7,2	8,1
7652	7,3	8,3
10732	7,2	8,2
15874	7,2	8,2

TELH (2001) em seu estudo, observou valores de pH efluente entre 8,0 e 8,4, durante a degradação da vinhaça em um RAHLF para concentração de 10000mg/L, utilizando bicarbonato de sódio. SOUZA (1992), utilizou como neutralizante NaOH na proporção de 4 g NaOH/kg DQO aplicada.

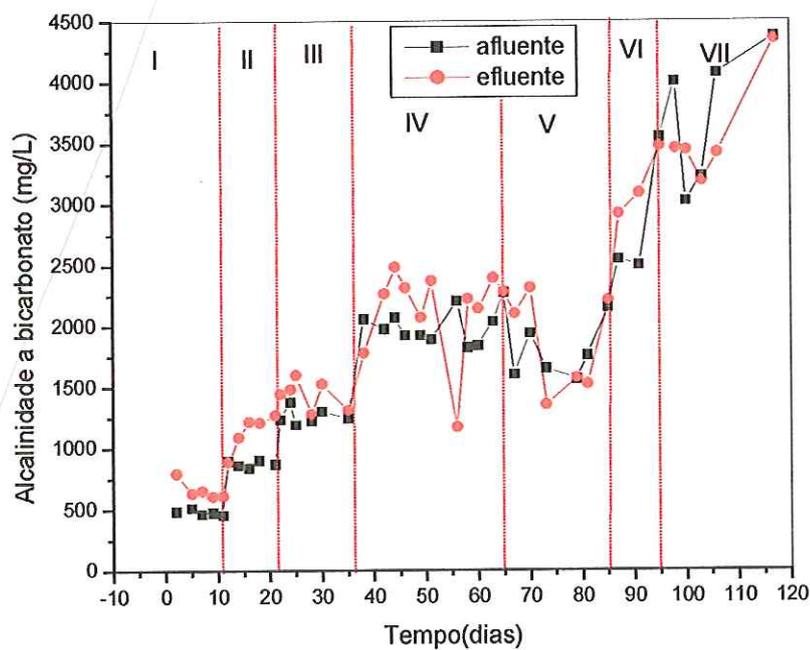


Fig. 5.28 – Variação da alcalinidade a bicarbonato com o tempo

Observa-se pela Figura 5.28 que os valores de alcalinidade a bicarbonato afluente e efluente sofreram aumento proporcional a cada aumento na concentração da vinhaça.

Os valores de concentração efluente apresentaram-se superiores à alcalinidade afluente, demonstrando geração de alcalinidade a bicarbonato, o que denota equilíbrio no processo.

A Tabela 5.11 apresenta os valores médios obtidos para alcalinidade a bicarbonato no afluente e efluente, durante a operação do reator.

Tabela 5.11- Valores médios obtidos para alcalinidade a bicarbonato no reator

C vinhaça (mg/L)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
1009	476	657
2023	872	879
2895	1261	1438
4329	1974	1890
6382	1792	1954
7652	2396	2737
10732	3447	3384
15874	4216	3878

Valores de alcalinidade a bicarbonato efluente apresentaram-se menores que os encontrados no afluente, para concentrações de 10732 mg/L e 15874 mg/L, período em que houve queda na eficiência do reator, provavelmente pela ocorrência de ácidos voláteis no sistema.

A determinação de ácidos voláteis afluente e efluente foram realizadas segundo metodologia proposta por DILLALO & ALBERTSON (1961), sendo que a determinação de ácidos efluente foram também determinadas por cromatografia, como pode ser observado na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Valores médios obtidos para alcalinidade à ácidos voláteis e ácidos orgânicos voláteis

C vinhaça (mg/L)	Alc. AV afluente (mg/L)	Alc. AV efluente (mg/L)	AOV efluente (mg/L)
1009	281	223	-
2023	558	340	-
2895	963	824	312
4329	1610	1345	354
6382	2433	2290	1445
7652	2984	2548	1285
10732	3724	3374	1837
15874	6262	5733	2197

Segundo dados da Tabela 5.12, valores de alcalinidade à ácidos voláteis do efluente, mantiveram-se durante todas as faixas abaixo dos valores encontrados no afluente, provavelmente devido a geração de alcalinidade à bicarbonato no sistema. Os valores médios de ácidos orgânicos voláteis do efluente, obtidos por cromatografia, sofreram aumento, com formação preferencial de ácido propiônico, principalmente na Fase VII (10732 mg/L) e Fase VIII (15874 mg/L), coincidindo com queda na eficiência do reator, causada por problemas de entupimento da saída e variação de vazão.

5.4.3 Caracterização microbiológica do biofilme anaeróbio em partículas de poliestireno em diferentes concentrações

A caracterização microbiológica do biofilme foi realizada periodicamente, através de análises de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram obtidas ao final das Fases II, IV, V, VI e VII do reator, sendo conjuntamente retiradas amostras para obtenção da concentração de sólidos voláteis totais, estando esses valores apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 Valores de sólidos voláteis totais medidos ao final de cada concentração

C vinhaça (mg/L)	2023	2895	4329	6382	7652	10732	15874
SVT (mg/L)	200	400	1600	2200	2500	4000	7800

Os valores de sólidos voláteis totais obtidos ao final de cada fase de concentração indicam formação de biomassa ativa no sistema. A queda nos valores de sólidos voláteis totais a partir do início do sistema aberto em comparação a fase de circuito fechado, pode estar relacionado ao fato do reator, em circuito fechado, inicialmente por 13 dias, favorecer uma maior aderência microbiana.

A caracterização microbiológica do biofilme através de microscopia eletrônica de varredura, preparadas de acordo com o item 4.4, estão ilustradas nas Figuras 5.29 a 5.33.

Observando-se a Fig. 5.29 (Fase II), nota-se a presença de um biofilme bem colonizado, constatando-se maior adesão na base do que nas laterais das partículas. As morfologias predominantes foram bacilos retos e ovalados, podendo-se visualizar morfologias semelhantes a *Methanosaeta sp.* Polímeros extracelulares podem também ser observados.

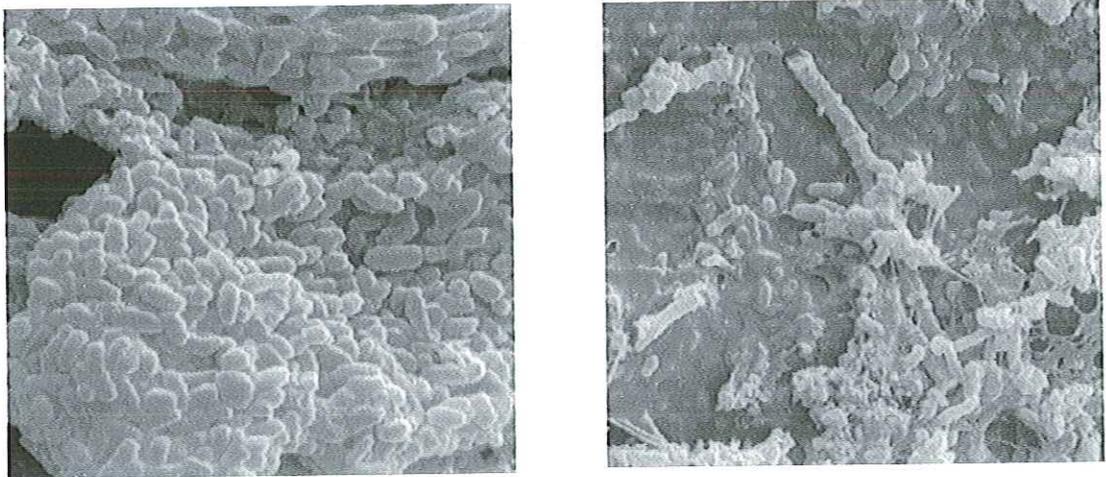


Fig. 5.29 MEV para partículas de poliestireno (Fase II), com aumento de 5000x.

A Figura 5.30 (Fase IV) revela que, apesar de nesta fase o reator já haver passado por problemas de queda na eficiência, os microrganismos permaneceram

aderidos, sendo encontrados as mesmas morfologias visualizadas na concentração anterior.

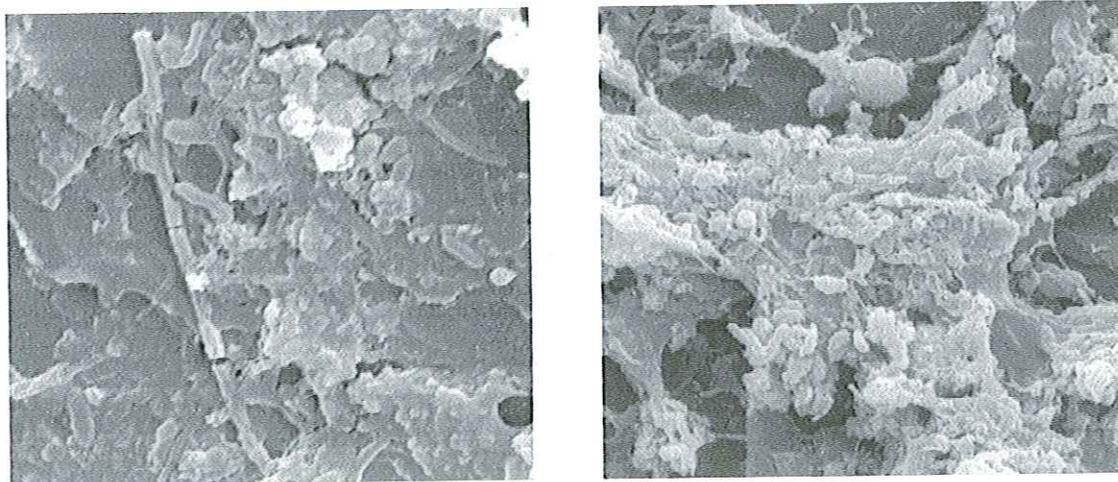


Fig. 5.30 MEV para partículas de poliestireno (Fase IV), com aumento de 5000x.

Pela Fig. 5.31 e 5.32 nota-se que a colonização no final da Fase V e Fase VI apresentava-se de forma irregular, com presença principal de bacilos.

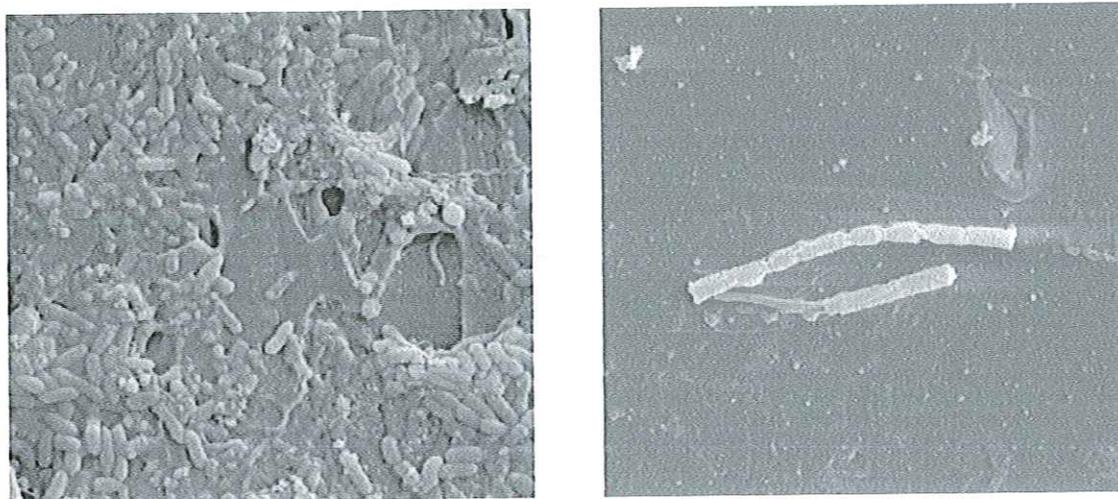


Fig. 5.31 MEV para partículas de poliestireno (Fase V), com aumento de 5000x

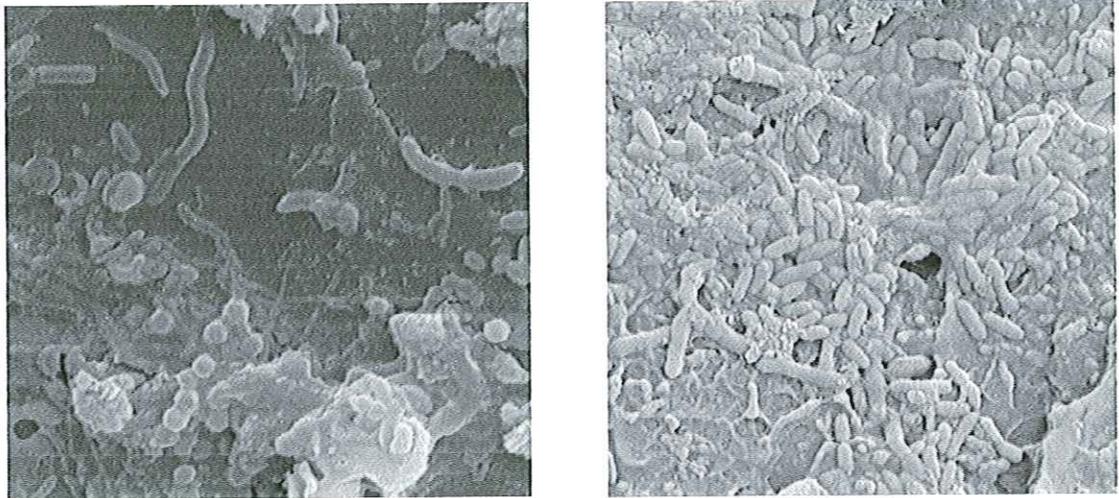


Fig. 5.32 MEV para partículas de poliestireno (Fase VI), com aumento de 5000x.

A Figura 5.33 nos revela que em todas as concentrações verificadas no reator, ocorreu formação e desenvolvimento de um biofilme de forma irregular, porém com morfologias semelhantes e presentes na degradação anaeróbica. Problemas ocorridos durante a operação do reator, causando baixa em sua eficiência, foram superados possivelmente pela presença de sua biomassa adaptada à vinhaça.

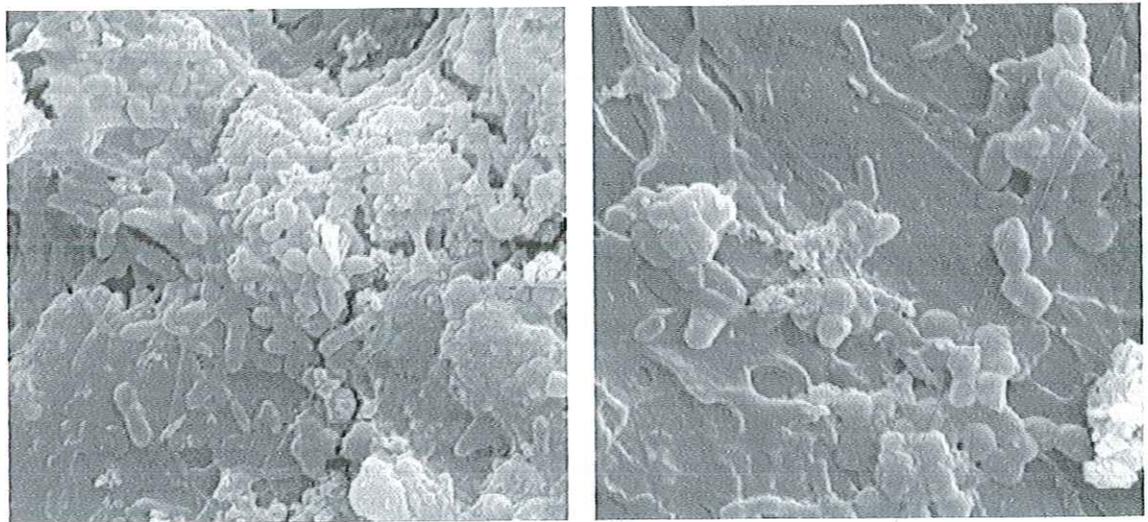


Fig. 5.33 MEV para partículas de poliestireno (Fase VII), com aumento de 5000x.

5.4.4 Análise da Formação de Biogás

A verificação da formação de biogás pela degradação da vinhaça foi detectada pelo sistema de deslocamento de líquido em concentrações acima de 8000 mg/L

Apesar do reator ter sido operado de maneira a se evitar perdas, estas podem ter ocorrido, já que o deslocamento de líquido se deu de forma irregular. Para tal, devem ter contribuído, a dificuldade de vedação na parte superior do reator na qual eram feitas a captação do biogás e também a necessidade de limpeza do reator para não ocorrer obstruções na tela metálica, colocada no topo da coluna evitando possível arraste de partículas.

As amostras retiradas quando se observou a presença de biogás pelo deslocamento de líquido, foram analisadas no cromatógrafo indicando a presença de gás metano, porém não foi possível detectar sua concentração.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

As conclusões obtidas durante a realização do trabalho experimental foram:

- a) O reator anaeróbio se apresenta como uma alternativa viável de degradação da vinhaça de cana-de-açúcar, desde que problemas operacionais sejam minimizados.
- b) Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos batelada, mostraram reduções de DQO de vinhaça de 67% em 192 h, 75% em 358 h, 81% em 408 h, 80% em 480 h, 72% em 504 h, 76% em 840 h, 71% em 1080 h, para as concentrações de 1984 mg/L, 2827 mg/L, 3800 mg/L, 6354 mg/L, 7395 mg/L, 10705 mg/L e 15872 mg/L.
- c) Todos os ensaios cinéticos mostraram a existência de DQO residual de aproximadamente 23% ao final dos ensaios, provavelmente relacionada aos produtos intermediários formados durante a degradação.
- d) A velocidade de reação ocorrida para os ensaios cinéticos pode ser avaliada como sendo de ordem zero, para concentrações de vinhaça que variaram de 1984 mg/L a 15872 mg/L, com valor médio da constante de reação de 10,4 mg/(L.h)
- e) Os testes com diferentes materiais poliméricos mostraram que partículas de poliamida, nylon e poliestireno apresentam boa adesão microbiana.
- f) O pH manteve-se estável, dentro da faixa desejada de 6,5 a 8,5, para o reator anaeróbio de leito fluidificado, com valores efluentes maiores que os valores afluentes, provavelmente pela geração de alcalinidade no processo.
- g) As eficiências médias de redução de DQO para as concentrações de 1009 mg/L, 2023 mg/L, 2895 mg/L, 4329 mg/L, 6382 mg/L, 7652 mg/L, 10732 mg/L e 15874 mg/L foram 57%, 70%, 63%, 65%, 53%, 51%, 51% e 51%, respectivamente.

- h) A boa adaptação do lodo de aves à vinhaça mostrou-se fundamental para a rápida partida e desempenho do reator.
- i) Os valores de alcalinidade à bicarbonato efluentes, mantiveram-se maiores que os valores afluentes, indicando geração de alcalinidade e equilíbrio no sistema, durante as Fases I a VI, com valores médios afluentes de 476 mg/L, 872 mg/L, 1261 mg/L, 1974 mg/L, 1792 mg/L e 2396 mg/L e valores efluentes de 657 mg/L, 879 mg/L, 1438 mg, 1890 mg/L, 1954 mg/L e 2737 mg/L, respectivamente.
- j) Nas Fases VII e VIII, valores menores no efluente de 3384 mg/L e 3878 mg/L do que no afluente, de 3447 mg/L e 4216 mg/L, podem estar relacionados à ocorrência de ácidos voláteis.
- k) A partícula de poliestireno mostrou ser adequada para a adesão microbiana, sendo observado a presença de bacilos retos, ovalados, cocos e morfologias semelhantes a *Methanosaeta sp.*

6.2 SUGESTÕES

Com o objetivo de colaborar e dar continuidade a futuros trabalhos no estudo da degradação anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar em reator anaeróbio de leito fluidificado, sugere-se:

- a) Utilizar um reator em escala maior do que o usado neste trabalho, para que possa haver um maior controle da vazão afluyente no processo.
- b) Executar algumas modificações no sistema que melhorem seu desempenho, eliminando possíveis entupimentos, melhorando a vedação e captação de gás.
- c) Operar o reator por um período maior.
- d) Aplicar concentração de vinhaça maiores que 15000 mg/L e vinhaça “in natura”, variando também o tempo de detenção hidráulico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J.R. (1952). O problema da vinhaça em São Paulo, Piracicaba, *Instituto Zimotécnico*, Boletim 3, 1952.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1995). Standard Methods for the Examination for *Water and Wastewater (APHA)*. 19th ed., 1995.
- ARAÚJO, J.C. (1995). Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético. Dissertação de Mestrado EESC, USP.
- BALAGUER, M.D.; VICENT, PARIS, J.M. (1997). A comparisom of different support materials in anaerobic fluidized bed reactors for the treatment of vinasse. *Environmental Technology*, v.18, p.539-544.
- BERGAMASCO, R. (1996). Uso de partículas poliméricas para a adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos. Tese (Doutorado), Campinas. UNICAMP.
- BERTOLLO, F.B. (2001). Avaliação do reator de leito fluidizado trifásico com tubo draft na biodegradação do fenol. Dissertação de Mestrado. UFSCAR, São Carlos.
- BICHARA, J.M. (1988). Contribuição ao tratamento físico-químico da vinhaça: coagulação, floculação e sedimentação. Tese de Mestrado, UFSCAR, São Carlos.
- BORZANI, W. (1986). Cinética dos Processos Fermentativos, *Rev. Brasil. Engenharia*, 3: 1-51.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. (1979). Manual de tratamento de águas residuárias. CETESB – São Paulo, p.175-218.
- BRIEGER, F. (1977). Observações sobre a distribuição de vinhaça ou caldo de destilaria no Estado de São Paulo, *Brasil Açucareiro*, 11: 23(307)-30(314).
- BUFFIÈRE, P.; MOLETTA, R.; FONADE, C. (1995). Conyinuuous operations of a fluidized bed bioreactor for anaerobic digestion: residence time effect on degradation Kinetics. *Biotechnology Letters*, v.17m m.8, p.833-838.
- BULL, M.A.; STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. (1983). An evaluation of four start-up regimes for anaerobic fluidized bed reactors. *Biotechnology Letters*, v.5, p. 333-8.
- CESAR, M.A.A., DELGADO, A.A., GABAN L.C. (1978). Aumento do nível de amido e de potássio no caldo, decorrente da aplicação sistemática de vinhaça ao solo, *Brasil Açucareiro*, 92(1): 24-29.
- CHENG, S.S.; HSU, T.K.; CHANG, F.B.; HUANG, S.Y. (1991). Treatment of phenolic wastewater with anaerobic GAC fluidized-bed process. Sixth Internation Symposium on Anaerobic Digestion, São Paulo, Brasil, p.219-229.

- CHERNICHARO, C. A. L. (1997). Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.5. Reatores anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, UFMG, Belo Horizonte, 246p.
- COELHO, M.B. & AZEVEDO, H.J. (1986). Utilização da vinhaça na irrigação da cana-de-açúcar, *STAB*, 4(5): 49-52.
- COOPER, P.F. & ATKINSON, B. (1981). (Eds.), Biological fluidized bed treatment of water and wastewater, WRC & Ellis Horwood, Chichester.
- COSTA, S.R.A. (1994). Remoção de fenol em reator anaeróbio de leito fluidizado de carvão ativado. Tese de Doutorado, EESC, USP, São Carlos.
- CRUZ, R.L.(1991). Efeito da aplicação de vinhaça sobre o solo e água subterrânea, EESC-USP, São Carlos, Dissertação de Mestrado.
- DELGADO, A. A. ; BOVI, R.; MIOQUE, J.Y.L. (1990). A vinhaça oriunda de melaço de açúcar branco e demerara. *Revista Usineiro*, v.4, n.20, p.21-24.
- DENAC, M.; DUNN, I.J. (1988). Packed and fluidized bed biofilm reactor performance for anaerobic wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering* v.32. p.159-173.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, E. (1961). Volatile Acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*. V. 33, m.4, p.356-365.
- FDZ-POLANCO, F.; FDZ-POLANCO, M., FERNANDEZ, N.; URUEÑA, M.A.; GARCIA, P.A.; VILLAVARDE, S. (2001). New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions, *Water Research*, 35(4): 1111-1114.
- FRANCISCO JÚNIOR, R.; SCHELEUDERER, J.; VENTURELLI, S.S.; ROCHA, G.C. (1987). Alternatives for soil disposal of excess activated sludge from the industrial waste treatment plant at Companhia Alcoolquímica Nacional, *Water Science and Technology*, 19(8): 127-137.
- FREIRE, W.J.; CORTEZ, L.A. (2000). Vinhaça de cana-de-açúcar – Série Engenharia Agrícola.
- GLOEDEN, E.(1994). Monitoramento da qualidade da água das zonas não saturadas em área de fertilização com vinhaça, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP.
- GONÇALVES, C. A. S.(2000). Estudo do tratamento Físico-químico da vinhaça utilizando a técnica do planejamento fatorial. Dissertação (Mestrado). UFSCAR.
- GLÓRIA, N.A. & ORLANDO FILHO, J. (1983). Aplicação da vinhaça como fertilizante, *Boletim Técnico Planalsucar*, 1: 5-22.
- HANAKI, K.; SAITO, T.; MATSUO, T. (1997). Anaerobic treatment utilizing the function of activated carbon. *Water Science Technology*, v.35, n.8, p.192-201.

- HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A. C.; JAYADEVAN, J. (1996). Anaerobic treatment of a Recalcitrant Distillery Wastewater by a thermophilic UASB Reactor. *Bioresource Technology*, 55, p. 215-221.
- HICKEY, R.F.; OWENS, A.R.W. (1981). Methane generation from thigh-strength industrial wastes with anaerobic biological fluidized bed. *Biotechnology and Bioengineering*, v23, p.399-413.
- HOLST, T.C.; TRUC, A.; PUJOL, R. (1997). Anaerobic fluidized beds: ten years of industrial experience. *Water Science and Technology*, v.36, p.415-422.
- KIEHL, E. (1985). Fertilizantes Orgânicos, Editora Agronômica Ceres Ltda.
- KIM, B. R.; CHIAN, E.S.K.; CROSS, W.H.; CHENG, S.S. (1986). Adsorption, desorption, adbioregeneration in a anaerobic, granular activated carbon reactor for the removal of phenol. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 58, n.1, p.35-40.
- KOVÁROVÁ-KOVAR, K. & EGLI, T. (1998). Growth kinetics of suspended microbial cells: from single-substrate-controlled growth to mixed-substrate kinetics. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 62(3): 646-666.
- LALOV, I.G.; KRYSTEVA, M.A.; PHELOUZAT, J.L. (2001). Improvement of biogas production from vinasse via covalent immobilized methanogens, *Bioresource Technology*, 79: 83-85.
- LETTINGA, G., FIELD, J., VAN LIER, J., ZEEMAN, G., HULSHOFF POL, L.W. (1997). Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future. *Wat. Sci. Tech.*, 35(10): 5-12.
- LUKSENBERG, J.M.; SÁ, A.; DURSO, M. N. (1980). Processo para a produção de álcool combustível, sem vinhoto. Relatório Descritivo da Patente de Invenção, Dyna Engenharia S. A.
- MARIN, P.; ALKALAY, D.; GUERRERO, L.; CHAMY, R.; SCHIAPPACASSE, M.C. (1999). Design and startup o fan anaerobic fluidized bed reactor. *Water Science Technology*, v.40, p.63-70.
- MARTINELLI, F.R. (2003). Formação e desenvolvimento do biofilme em reator de leiteo fluidificado na degradação anaeróbia de fenol. Trabalho de Graduação. Departamento de Engenharia Química – UFSCAR.
- MENEZES, T.J.B. (1989). The treatment and utilization of alcohol stillage, In: WISE, D.L. (Ed.). *International Biosystems*, 3: 1-14, Boca Raton: CRC Press.
- PÉREZ, M.; ROMERO, L.I.; SALES, D. (1998). Comparative performance of high rate anaerobic thermophilic technologies treating industrial wastewater. V.32. p.559-564.
- PÉREZ, M.; ROMERO, L.I.; SALES, D. (1999). Anaerobic thermophilic fluidized bed treatment of industrial wastewater: effect of F:M relationship, *Chemosphere*, 38(14): 3443-3461.

- PFEFFER, J.T.; SUIDAN, M.T. (1989). Continuous processing of toxic organics in a fluidized bed GAC reactor employing carbon replacement. *Biotechnology and Bioengineering*, v.33, p.139-148.
- PINTO, C.P. (1999). Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável. Tese de Mestrado., UNICAMP, Campinas.
- RINTALA, J. (1991). High-rate anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Water Science Technology*, v.24, n.1. pp.69-79.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, L.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.58, n.5, p.406-411.
- ROCKEY, J.S.; FOSTERS, C.F. (1985). Use of an anaerobic expanded bed reactor for the treatment of a strong confectionery wastewater. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, v.63, p.300-4.
- SABADIA, J.A.B.(1994). Impactos da estocagem de vinhaça e das águas de lavagem de cana de açúcar nos domínios do aquífero Bauru-Dobrada-São Paulo, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP.
- SANCINETTI, G.P. (2004). Degradação de fenol em reator anaeróbio de leito fluidificado. Tese (Doutorado). UFSCAR.
- SILVA, G.M.A.(1981). Tratamento e utilização agroindustrial da vinhaça, *Brasil Açucareiro*, 6: 38-41.
- SILVA, E.L. (1995). Tratamento aeróbio de fenol em reator de leito fluidificado trifásico. Tese (Doutorado) - SHS-EESC-USP, São Carlos.
- SILVA, M.L.B. (1998). Efeito do etanol na cinética de degradação aeróbica de benzeno e tolueno por *Pseudomonas putida* F1. Dissertação (Mestrado). DESA-UFSC, Florianópolis.
- SILVA, G.M.A. & ORLANDO FILHO, J. (1981). Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil, *Boletim Técnico Planalsucar*, v. 8, p. 5-22.
- SILVA, E.L.; OKURA, M.N.; FREIRE, J.T.(1983). Determinação de propriedades físicas do vinhoto e propriedades de transporte no sistema solo-vinhoto: estudos preliminares, Trabalho de Graduação, DEQ/UFSCar.
- SOUZA, M.E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A.R. (1992). Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Science Technology*.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. 1^a edition, Archae Press, Tennessee, USA.

- SREEKRISHNAN, T.R., RAMACHANDRAN, K.B., GHOSH, P. (1991). Effect of operating variables on biofilm formation and performance of an anaerobic fluidized-bed bioreactor *Biotechnol. Bioeng.*, 37: 557-566.
- STAFFORD, D. A. (1992). Anaerobic fermentation, *Journal of Society Dairy Technology*, 45(3): 84-89.
- STUPIELLO, P., PEIXE, C.A., MONTEIRO, H., SILVA, L.H. (1997). Efeitos da aplicação da vinhaça como fertilizante na qualidade da cana-de-açúcar, *Brasil Açucareiro*, 90(3): 41-50. TAVARES, C.R.G. (1992). Tratamento aeróbio de efluentes em bioreator de leito fluidizado trifásico. Tese de Doutorado, DEQ, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- TAVARES, C.R.G. (1992). Tratamento aeróbio de efluentes em bioreator de leito fluidizado trifásico. Tese de Doutorado, DEQ, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- TELH, M. (2001). Avaliação do uso de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo no tratamento de vinhaça sob condições termofílicas. Dissertação de Mestrado, EESC, USP, São Carlos.
- VALLECILLO, A.; GARCIA-ENCINA, P.A., PENA, M. (1999). Anaerobic biodegradability and toxicity of chlorophenols. *Wat. Sci. Tech.*, 40(8): 161-168.
- VARESCHE, M.B.A. (1997). Estudo com bactérias fototróficas anoxigênicas: enriquecimento, isolamento, caracterização nutricional e cinética de crescimento. Tese (Doutorado) - SHS-EESC-USP, São Carlos.
- VAZOLLER, R.F. (1995). Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, operado com vinhaça sob condições termofílicas, Tese de Doutorado, SHS-EESC-USP.
- VIEIRA, D. B. (1986). Fertirrigação sistemática da cana-de-açúcar com vinhaça. *Álcool e açúcar*, v.6, n.28, p.26-30.
- VON SPERLING M. (1996). Lagoas de estabilização. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.
- WANG, Y.T., SUIDAN, M. T. E RITTMAN, B.E. (1986). Anaerobic treatment of phenol by an expanded-bed reactor. *Journal WPCF*, vol. 58, n. 3, march, p. 227-233.
- WANG, Y.T.; SUIDAN, M.T.; PFEFFER, J.T. (1984). Anaerobic activated carbon filter for the degradation of polycyclic N-aromatic compounds. *Journal W.P.C.F.*, 56(12): 1247-1253.
- WILKIE, A.C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J.M. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks, *Biomass and Bioenergy*, 19: 63-102.
- WIEGANT, W.M.; LETTINGA, G. (1985). Thermophilic anaerobic digestion of sugars in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Biotechnology Bioeng.*, 27, 1603-1607.

ANEXO A

Tabela A .1 – Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 1984 mg/L

Tempo (h)	DQO (mg/L)
0	1984
6	2010
24	1431
30	1430
48	1109
54	1136
72	1136
96	976
120	842
144	815
168	735
192	655
216	682
240	628
264	655
286	655
334	682
356	708
404	708
452	575
500	521
548	628
625	521

Tabela A .2 – Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 2827 mg/L

Tempo(h)	DQO (mg/L)
0	2827
6	2589
24	2273
30	2045
48	1965
54	1777
72	1644
96	1296
120	976
144	1190
168	1056
192	1056
216	922
240	842
264	815
286	815
334	575
358	708
406	762
454	602
502	468
550	628
627	628
675	762
723	837
771	837
819	760
867	762
939	762

Tabela A .3 – Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 3800 mg/L

Tempo (h)	DQO (mg/L)
0	3800
6	3381
24	2873
30	3327
48	3408
55	3114
72	3026
96	2499
120	1938
144	1751
168	1537
192	1350
216	1270
240	1270
264	1136
288	1190
312	896
360	976
408	735
456	869
504	842
605	789
653	976
701	1168
773	789
821	789
869	888
989	789
1037	888

Tabela A .4 – Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 6354 mg/L

Tempo (h)	DQO (mg/L)
0	6354
6	4797
24	4397
30	4851
48	4878
55	4878
72	4423
96	4290
120	3541
144	3541
168	3488
192	3034
216	2339
240	2178
264	1858
288	1644
312	1430
336	1029
384	1430
432	1056
480	1243
528	1190
624	1216
672	1219
720	1219
792	1143
840	1143
888	1118
1008	1143
1056	1092

Tabela A .5 – Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 7395 mg/L

Tempo (h)	DQO (mg/L)
0	7395
6	6910
24	6884
30	6808
48	7165
54	6247
72	5328
96	6196
120	5966
144	5839
168	5685
192	4256
216	4460
240	2802
264	3695
312	3439
336	3439
360	3159
384	3006
408	2572
480	2240
504	2087
528	1858
552	1959
576	1858
648	1730

continua

continuação

696	1628
744	1705
792	1730
840	1475
864	1500
960	1526
1008	1526
1056	1475

Tabela A .6 – Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 10705 mg/L

Tempo (h)	DQO (mg/L)
0	10705
6	9110
24	8217
30	9173
48	8089
54	8790
72	7005
96	7962
144	8025
168	7515
192	7515
216	7324
240	6686
312	6494
336	6494
360	5090
384	5154
408	4516
480	4006
528	3623
576	4069
624	4197
672	3496
696	3304
792	3560
840	2539

continua

continuação

888	2730
936	2985
984	2921
1032	2921
1104	2394
1152	2394
1200	2062
1272	2265
1320	1678
1368	2011
1440	2036
1560	1117
1632	1099

Tabela A .7 – Valores de DQO em mg/L, para ensaio cinético, com 15872 mg/L

Tempo (h)	DQO (mg/L)
0	15872
6	15553
24	13257
30	15106
48	14915
54	14915
96	14852
120	13193
168	16191
192	16701
216	19381
264	14213
312	11151
336	16829
384	11789
432	9174
456	9620
552	7324
600	7132
648	8855
696	7514
744	6813
792	7005
864	6430
912	5792
960	4325

continua

continuação

1032	5090
1080	4644
1128	4644
1248	2728
1320	2780

Tabela A .8 – Valores de pH durante a operação contínua do reator anaeróbio de leito fluidizado preenchido com partículas de poliestireno.

Dia	pH afluente	pH efluente
0	8,1	7,9
1	7,9	8,3
2	7,5	8,3
3	7,7	8,2
4	7,5	8,5
5	7,6	8,2
6	7,6	8,3
7	7,8	8
8	7,6	8,4
9	7,6	8,5
10	7,7	8,6
11	8,2	8,4
12	7,6	8,2
13	7,6	8,3
14	7,6	8,5
15	7,6	8,5
16	7	8,4
17	7,3	8,5
18	7,2	8,5
19	7,2	8,5
20	7,1	8,5
21	7,9	8,6
22	7,4	8,6
23	7,8	8,7
24	7,2	8,5
25	7	8,4
26	7,7	8,2

continua



continuação

28	7,4	8,3
29	7,4	8,2
30	7,2	8,3
31	7,3	8,7
32	7,4	8,5
33	7,2	8,5
34	7,3	8,5
36	7,7	8,3
37	7,3	8,2
38	7,6	8,6
39	7,5	8,6
40	7,5	8,3
43	7,8	8,5
44	7,1	8,5
45	7,2	8,5
46	7,2	8,4
47	7,2	8,7
48	7,2	8,3
49	7,3	8,4
50	7,1	8,2
51	7,7	8,2
52	7,1	8,4
53	7,2	8,6
54	7,2	8,4
55	7,3	8
56	7,4	8
57	7,7	8,1
58	7,2	7,9
59	7,3	8,2

continua

continuação

60	7,3	8,2
61	7,2	8,1
64	7,3	8,4
65	7,2	8,3
66	7,2	8,1
67	7,2	8,1
68	7,3	8,2
71	7,3	8,2
72	7,2	8,1
73	7,3	8,1
74	7,1	7,8
75	7,4	8,5
78	7,1	8,5
80	7,1	8,1
81	7,1	8,3
82	7,4	8
85	7	8
86	7,1	8,3
87	7,2	8,3
88	7,2	8
89	7,2	8,1
92	7,2	8,5
93	7,2	8,4
94	7,3	8,2
95	8	8,4
96	7,5	8
99	7,1	8,4
100	7,2	8,1
101	7,1	8,4

continua

continuação

102	7,1	8,1
103	7,2	8,3
106	7,1	8,3
107	7,2	8,4
108	7	8,5
109	7,1	8,4
110	7,2	8,4
113	7,3	8,4
115	7,4	8
116	7,5	8,2
119	7,3	8,1
120	7,1	7,9
121	7,1	8,1

Tabela A.9 – Valores de DQO e eficiência de redução durante a operação contínua do reator anaeróbio de leito fluidificado preenchido com partículas de poliestireno.

Dia	DQO afluente (mg/L)	DQO efluente (mg/L)	% removida
0	1036	983	5
1	1062	772	27
2	1062	509	52
3	1088	615	44
4	931	404	57
5	852	377	56
6	1062	456	57
7	1062	351	67
8	1036	351	66
9	1009	325	68
10	1062	325	69
11	843	334	60
12	2178	602	72
13	2018	628	69
14	2232	655	71
15	1991	655	67
16	1991	628	69
17	2071	682	67
18	2018	655	68
19	1884	468	75
20	1884	575	70
21	1965	548	72
22	2900	896	69
23	2793	869	69
24	2660	896	66
25	3087	1190	62

continua

continuação

26	2660	1296	51
28	2606	1083	58
29	3007	1724	43
30	3034	1083	65
31	2740	843	69
32	2900	869	70
35	3087	1430	54
36	3082	734	76
37	3082	887	71
38	4103	1602	61
39	4129	2087	50
42	4154	1678	60
43	4027	1705	58
44	4179	1781	57
45	4414	1781	60
46	4639	1653	64
49	4588	2240	51
50	4537	1910	58
51	4231	1679	60
52	4690	1910	59
53	4307	1041	75
54	4537	1577	65
56	4767	1602	66
57	4231	1322	69
58	3950	1500	62
59	3950	1653	58
60	4384	1347	69
63	4205	1959	53
64	4563	1500	67

continua

continuação

65	6043	2240	63
66	6579	3542	46
67	6247	3261	48
70	5762	4129	28
71	6451	3976	38
72	5583	3950	30
73	6655	2649	60
74	6272	2776	56
77	6375	3133	51
79	6247	2929	53
80	6732	3210	52
81	7931	3899	51
84	6094	2955	52
85	7915	4027	50
86	7600	3976	48
87	7778	3950	49
88	7778	3236	58
91	7804	3312	58
93	7472	3721	50
94	7217	3950	45
95	10705	4435	59
98	10322	4716	54
99	10513	5430	48
100	10131	4894	52
101	12045	6400	47
102	11980	6451	46
105	9429	6451	32
106	10513	7114	32
107	15554	5175	66

continua

continuação

108	16192	6910	57
109	14660	7395	50
112	14278	10407	27
114	17404	8365	52
115	15873	9488	40
116	17276	8390	51
119	15556	10171	35
120	16200	9500	41
121	15749	8778	44

Tabela A .10 – Valores de vazão de alimentação durante a operação contínua do reator anaeróbio de leito fluidificado preenchido com partículas de poliestireno.

Dia	Vazão (mL/h)	Dia	Vazão (mL/h)
0	27	64	33
1	27	65	27
2	27	66	29
3	24	67	30
4	25	68	32
5	35	69	40
6	31	70	28
7	23	71	33
8	40	72	33
9	40	73	33
10	28	74	33
11	27	75	35
12	35	76	31
13	30	77	35
14	28	78	35
15	27	79	31
16	33	80	29
17	26	81	31
18	21	82	32
19	20	83	35
20	22	84	29
21	25	85	34
22	32	86	35
23	33	87	37
24	40	88	30
25	27	89	33
26	60	90	33

continua

continuação

28	45	91	36
29	50	92	36
30	26	93	35
31	32	94	35
32	25	95	30
33	40	98	30
34	40	99	23
35	27	100	35
36	26	101	35
37	30	102	34
38	31	105	37
39	27	106	40
42	30	107	33
43	27	108	37
44	28	109	50
45	28	112	45
46	20	113	46
47	36	114	34
48	33	115	24
49	37	116	27
50	37	117	25
51	37	118	35
52	37	119	23
53	37	120	35
54	37	121	37
55	27		
56	35		
57	33		
58	28		

continua

continuação

59	34
60	32
61	30
62	36
63	36

Tabela A .11 – Valores de concentração de alcalinidade à bicarbonato durante a operação contínua do reator

Dia	Alcal. à bicar. Afluente (mg/L)	Alcal. à bicar. Efluente (mg/L)
2	484	792
5	508	632
7	461	649
9	473	605
11	453	609
12	896	888
14	860	1086
16	839	1214
18	897	1207
21	868	1268
22	1231	1443
24	1377	1480
25	1190	1598
28	1222	1275
30	1299	1527
35	1243	1306
38	2059	1779
42	1973	2263
44	2069	2480
46	1921	2309
49	1921	2067
51	1886	2368
56	2205	1172
58	1824	2221
60	1839	2142

continua

continuação

63	2034	2390
65	2273	2277
67	1600	2100
70	1941	2310
73	1651	1350
79	1564	1569
81	1757	1520
85	2147	2210
87	2546	2916
91	2496	3084
95	3546	3470
98	3998	3448
100	3021	3436
103	3224	3182
106	4070	3412
117	4363	4345

Tabela A .12 – Valores de ácidos voláteis e ácidos orgânicos voláteis durante a operação contínua do reator.

Dia	Ac. vol. Afluente (mg/L)	Ac. vol. Efluente (mg/L)	Ác. Org. vol (mg/L)
2	291	399	-
5	204	204	-
7	324	168	-
9	306	174	-
11	282	168	-
12	495	276	-
14	585	363	-
16	615	345	-
18	480	381	-
21	615	336	-
22	930	468	-
24	858	822	356
25	960	750	187
28	1008	1134	-
30	972	780	-
35	1050	990	393
38	1410	1014	339
42	1818	1482	-
44	1710	1320	-
46	1980	1560	129
49	1776	1830	594
51	1710	1478	-
56	1050	1218	-
58	1588	962	-
60	1634	1327	-

continua

continuação

63	1426	1259	-
65	2029	1889	-
67	2881	2405	1201
70	2764	1976	1531
73	2293	1882	-
79	2440	2752	1602
81	2193	2834	-
85	2969	2352	1566
87	2957	2528	1207
91	3028	2764	1083
95	3252	2822	1740
98	3822	3352	1695
100	4351	3528	1559
103	3469	3793	2355
106	6468	5586	1640
117	6056	5880	2753
