UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

RODRIGO RODRIGUES LONGO

Geração de metano em reator UASB: Avaliação de parâmetros de monitoramento para controle do processo de tratamento anaeróbio de vinhaça

VERSÃO CORRIGIDA
São Carlos, SP
2015

RODRIGO RODRIGUES LONGO

Geração de metano em reator UASB: Avaliação de parâmetros de monitoramento para controle do processo de tratamento anaeróbio de vinhaça

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

Orientadora: Profa. Dr. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic

São Carlos, SP

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

L848g

Longo, Rodrigo Rodrigues
Geração de metano em reator UASB: Avaliação de parâmetros de monitoramento para controle do processo de tratamento anaeróbio de vinhaça / Rodrigo Rodrigues Longo; orientadora Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Monitoramento do processo anaeróbio. 2. Razão Prop:Ac. 3. Reator UASB modificado. 4. Produção de biogás. 5. Potencial energético. 6. Vinhaça de cana-de-açúcar.. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RODRIGO RODRIGUES LONGO.**

Título da dissertação: "Geração de metano/energia em reator UASB alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar: avaliação de parâmetros de monitoramento em função do controle do processo anaeróbio para degradação de água residuária com alta concentração".

Data da defesa: 29/05/2015

Comissão Julgadora: **Resultado:**

Profa. Dra. **Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic (Orientadora)** Aprovado
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Arnaldo Sarti** APROVADO
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Araraquara)

Prof. Dr. **Erich Kellner** APROVADO
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:
Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedico este trabalho aos meus pais, familiares, amigos e a Thalita, minha namorada e melhor amiga, os quais independentemente dos momentos bons ou ruins em suas vidas, me apoiaram e me ajudaram a manter a motivação e transformar uma oportunidade com grande potencial em uma das maiores realizações da minha vida.

"Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver".

Amyr Klink

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais e familiares, que forneceram toda condição, emocional, de caráter e financeira, para que eu concluísse minha graduação e pudesse ter a oportunidade de ingressar em um programa de mestrado como este.

À minha namorada Thalita por me incentivar em todos os períodos de confecção deste trabalho, e por saber mais do que ninguém o melhor para mim.

Anteriormente ao agradecimento pela ajuda dos meus amigos, ressalto quantas vezes for possível, que sempre seremos injustos nesse momento, pela impossibilidade de agradecer a todos ao mesmo tempo. Agradeço então, na ordem dos acontecimentos durante o período do mestrado, ao velho amigo Altieres (Téo) e família, por me hospedarem quando passei pelo processo seletivo. Á Carla Diniz e Rafael Katsunori, companheiros antigos de Unesp e de USP. Aos companheiros de república em São Carlos, Matheus (Teta), Oswaldo (Nego), Roger, Guilherme (Monstro) e Willame (Quixeramobim) pelos momentos de convívio e companheirismo, e aos agregados da mesma, Rodrigo (Dico), Rodrigo (Bobo), Arthur, Daniel, Samuel, Sérgio (Goiaba), Danilo e Luiz Afonso (São Carlenses de Andradina).

Ás duas pessoas que tornaram possível a realização e concretização deste trabalho: Márcia Damianovic e Valéria Del Nery. O simples convívio com vocês me tornou mais profissional e uma pessoa melhor.

Agradeço separadamente às pessoas envolvidas diretamente na pesquisa, Inaê, João Gabriel, Lucas, Guilherme Vuitik, Tiago (Cebola) e Dagoberto, sem a

ajuda de vocês este trabalho mal seria concluído. Já incluo todos os parceiros de LPB nos agradecimentos: Adriano, Djalma, Kiemi, Mara, Guilherme, Gustavo, Rachel, Paulo, Theo, Thiago, e todas as pessoas que tive o privilégio de conviver nesses dois anos.

Não posso deixar de agradecer aos professores Eugênio Foresti e Marcelo Zaiat, pelas conversas e discussões sobre o tema e pelo privilégio de ter tido contato com pesquisadores tão importantes para a área de saneamento.

Aos técnicos do LPB, pelo auxílio com análises e experimentos: Carol Sabatini, Elô Pozzi, Janja e Inês. Aos funcionários do prédio da Engenharia Ambiental: Dona Rosa, Fernando, Silvana, Seu Edson e Seu Antônio.

À Universidade de São Paulo, à Escola de Engenharia de São Carlos e ao Departamento de Hidráulica e Saneamento.

Finalizo meu agradecimento com a mais importante homenagem, a que não temos o direito de deixar de fazer, a Deus, que faz o papel de todas as pessoas aqui citadas, e nos proporciona saúde e fé para concretizar qualquer tipo de trabalho.

RESUMO

LONGO, R. R. **Geração de metano em reator UASB: Avaliação de parâmetros de monitoramento para controle do processo de tratamento anaeróbio de vinhaça.** 2015. 146 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Com o propósito de explorar o potencial de geração de metano a partir de vinhaça de cana-de-açúcar e propor procedimentos de controle do processo anaeróbio, foi utilizado um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) em escala piloto, equipado de separador gás-sólido-líquido modificado e sem recirculação de efluente. A unidade foi inoculada com lodo granular e utilizou-se substrato concentrado (DQO de 20 $g.L^{-1}$) para sua alimentação. O reator foi submetido a cargas orgânicas volumétricas (COV) de 0,7 a 7 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, durante 300 dias de operação. O procedimento operacional baseou-se no aumento de carga por escalonamento da vazão de alimentação em função da manutenção de variação inferior a 10% para a eficiência do sistema. Para o tamponamento da vinhaça de alimentação, no início da operação utilizou-se 1g $NaHCO_3 \cdot g^{-1}DQO_{afluente}$, com redução gradativa até 0,125g $NaHCO_3 \cdot g^{-1}DQO_{afluente}$. O monitoramento do desempenho do processo anaeróbio se deu pela avaliação dos parâmetros: eficiência de remoção de DQO, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, razão alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial, razão Prop:Ac, vazão de metano e porcentagem de metano no biogás. O reator UASB apresentou valor médio de eficiência de remoção de DQO de 92±4,4%, para cargas aplicadas entre 0,7 e 4,8 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$. A maior produção média de metano observada durante o período operacional foi 5 $m^3CH_4.m^{-3}$ de vinhaça aplicada para cargas orgânicas entre 4,1 e 5,6 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$. A produção de biogás apresentou valor

médio de metano de 70±7% para 1 a 5,6 Kg DQO.m^{-3}.d^{-1}. A operação do reator com cargas aplicadas acima de 5,6 KgDQO.m^{-3}.d^{-1} gerou menor produção de biogás, redução na porcentagem de metano e aumento da carga de ácidos voláteis efluente, assim como queda na eficiência de remoção de DQO. Devido ao acréscimo de carga (0-2 para 4-6 KgDQO.m^{-3}.d^{-1}), a variação da concentração para cada tipo de ácido foi: acético (56±70 para 216±121 mg.L^{-1}), propiônico (26±28 para 165±150 mg.L^{-1}) e butírico 4±7 para 60±18 mg.L^{-1}). Notou-se que a relação entre as concentrações de ácido propiônico e ácido acético (razão Prop:Ac) pode ser utilizada como parâmetro de monitoramento da estabilidade do reator. A elevação de COV de 3,9 a 6,4 KgDQO.m^{-3}.d^{-1} acarretou alteração na razão Prop:Ac de 0,8 a 1,75, corroborando descontroles do processo anaeróbio associado à queda de eficiência na geração de metano.

Palavras-chave: Monitoramento do processo anaeróbio; razão Prop:Ac; reator UASB modificado; produção de biogás; potencial energético; vinhaça de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

LONGO, R. R. **Methane generation in a UASB reactor: Evaluation of monitoring parameters for control of anaerobic treatment process of vinasse** 2015. **146 p**. Dissertation (Master's degree). Department of hydraulic and sanitation. São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2015.

In order to explore the potential of methane generation from sugarcane vinasse and propose procedures for the anaerobic process control, was utilized a pilot scale UASB reactor (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), equipped with modified gas-solid-liquid separator and without recirculation of effluent. The unit was inoculated with granular sludge and concentrated substrate was used (COD 20 $g.L^{-1}$) for feeding. The reactor was submitted to volumetric organic load (VOL) from 0.7 to 7 $KgCOD.m^{-3}.d^{-1}$ during 300 days of operation. The reactor operation was based on the increase of load by staggering the feed flow in function of the maintenance of variation lower than 10% for the system efficiency. For buffering the feeding's vinasse was used 1g $NaHCO_3.g^{-1}COD_{influent}$ at the beginning of the operation, with gradual reduction to the value of 0.125 g $NaHCO_3.g^{-1}$ $COD_{influent}$. The monitoring of the anaerobic process performance was due to the evaluation of the following parameters: efficiency of COD removal pH, alkalinity, intermediate alkalinity/partial alkalinity ratio; Prop:Ac ratio, methane flow and percentage of methane in the biogas. The UASB reactor demonstrated a COD average removal efficiency of 92±4.4%, to applied loads between 0.7 and 4.8 $KgCOD.m^{-3}.d^{-1}$. The highest average methane production observed during the operational period was 5 $m^3CH_4.m^{-3}$ of vinasse applied for organic loads between 4.1 and 5.6 $KgCOD.m^{-3}.d^{-1}$. The biogás production demonstrated a methane average of 70±7% for 1 to 5.6 $KgCOD.m^{-3}.d^{-1}$. The reactor

operation with loads up to 5.6 $KgCOD.m^{-3}.d^{-1}$ caused lower production of biogas, reduction in the percentage of methane and increase for effluent volatile acids load, as well as decrease of COD removal efficiency. Due to the additional load (0-2 to 4-6 $KgCOD.m^{-3}.d^{-1}$), the change in concentration for each type of acid was: acetic acid (56±70 to 216±121 $mg.L^{-1}$), propionic acid (26±28 to 165±150 $mg.L^{-1}$) and butyric acid (4±7 to 60 ± 18 $mg.L^{-1}$). It was noted that the relationship between the concentrations of propionic acid and acetic acid (ratio Prop:Ac) may be used as a monitoring parameter of the reactor stability. The increase in VOL of 3.9 to 6.4 $KgCOD.m^{-3}.d^{-1}$ caused change in the Prop:Ac ratio of 0.8 to 1.75, confirming the upsets on the anaerobic process associated with efficiency drop in methane generation.

Key words: Monitoring of the anaerobic process; Prop:Ac ratio; modified UASB reactor; biogas production; energy potential; sugarcane vinasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma da produção de açúcar e álcool. Adaptado de BNDES e CGEE (2008). 35
Figura 2. Desenho dimensional do reator anaeróbio (medidas em milímetros): (a) vista longitudinal e (b) vista longitudinal (Corte AA). 67
Figura 3. Fotos da montagem do reator e de suas estruturas internas: (A) dispositivo para difusão de efluente; (B) Visão interna do corpo do reator, Defletor localizado abaixo do decantador. 68
Figura 4. Fotografia da instalação experimental. (A) Reator utilizado na pesquisa. 69
Figura 5. Bombas dosadoras para alimentação. 70
Figura 6. Fotografia do sistema de captação de gás. (1) conector com mangueira para captação do biogás; (2) Selo hídrico; (3) Válvulas para distribuição e exaustão do biogás; (4) Medidor de vazão de gás. 71
Figura 7. Variação temporal do consumo de álcali no período operacional. 73
Figura 8. Variação temporal da temperatura compensada média compensada média diária. ■ Temperatura máxima; ● Temperatura compensada média; ▲ Temperatura mínima. 74
Figura 9. Fluxograma: condições do procedimento experimental. 80
Figura 10. Variação temporal da concentração afluente (♦) e efluente (■) de DQO. 89
Figura 11. Gráfico *Box-plot* da distribuição das concentrações de DQO afluente e efluente. 91
Figura 12. Análise estatística: investigação de outliers. **(1)**[190d;10 $g.L^{-1}$]; **(2)**[192d;8,53 $g.L^{-1}$]; **(3)** (197d;9,06 $g.L^{-1}$); **(4)** (239d;9,85 $g.L^{-1}$); **(5)** (241d;10 $g.L^{-1}$); **(6)** (276d;9,56 $g.L^{-1}$). 92

Figura 13. Variação temporal da eficiência de remoção de DQO (■) em função da COV afluente (♦).....93
Figura 14. Variação temporal dos valores de pH afluente (♦) e efluente (■). 94
Figura 15. Variação temporal da concentração de Alcalinidade a Bicarbonato afluente (♦) e efluente (■). 96
Figura 16. Variação da razão AI:AP(■) em função da variação de carga orgânica aplicada ao reator (♦). 98
Figura 17. Variação temporal da concentração de Ácidos Voláteis afluente (■) e efluente (■) em função da COV aplicada ao reator (♦). 99
Figura 18. Gráfico *Box-plot* da distribuição dos dados de concentração de Ácidos Voláteis afluente e efluente. 101
Figura 19. Variação temporal da carga efluente de Ácidos Voláteis (▲) em função do aumento de COV aplicada (♦) e COV removida (■). 102
Figura 20. Monitoramento operacional por Razão Ácido Propiônico:Ácido acético. COV aplicada (♦); Prop:Ac (●); Pontos de sobrecarga orgânica (---). 104
Figura 21. Gráfico *Box-plot* comparativo: pH efluente; razão entre Alcalinidade Parcial e Alcalinidade Intermediária; razão entre concentração.....106
Figura 22. Valores médios de Sólidos Totais afluente e efluente. Sólidos Totais (■); Sólidos Totais Voláteis (■); Sólidos Totais Fixos (■). 108
Figura 23. Média da DQO solúvel afluente e efluente do reator.....109
Figura 24. Variação da concentração de sulfato afluente (♦) e efluente (■) no período operacional. 111
Figura 25. Variação temporal da vazão de Biogás (●) e metano (●) em função da COV aplicada (♦). 115
Figura 26. Variação temporal da fração de metano no biogás (●) em função da COV aplicada (♦). 116
Figura 27. Gráfico *Box-plot* da distribuição das vazões de metano por intervalos de carga aplicada. 117
Figura 28. Variação temporal de produção de metano por carga orgânica aplicada e removida. $LCH_4.g^{-1}$DQOremovida (■); $LCH_4.g^{-1}$DQOaplicada (♦); $LCH_4.d^{-1}$ (●).....118
Figura 29. Imagem da superfície completa do grânulo. 120
Figura 30. Imagem do corte do grânulo e das áreas de análise da morfologia. 121
Figura 31. Imagens da superfície do grânulo: (a) inóculo; (b) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (c) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}. ..122

Figura 32. Imagens dos cortes do grânulo: (a) inóculo; (b) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (c) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}. . .123
Figura 33. Imagens dos cortes do grânulo: (A) inóculo; (B) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (C) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}. . .124
Figura 34. Imagens dos cortes do grânulo: (A) inóculo; (B) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (C) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}. . .125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da vinhaça segundo autores. 37
Tabela 2. Impactos ambientais ocasionados pela fertirrigação da vinhaça (Adaptado de Fuess e Garcia, 2014). 39
Tabela 3. Evolução da regulamentação da disposição da vinhaça (Adaptado de Hassuda,1989). 48
Tabela 4. Levantamento de estudos da digestão anaeróbia da vinhaça segundo diferentes abordagens. 59
Tabela 5. Monitoramento do consumo de álcali. 72
Tabela 6. Parâmetros operacionais aplicados à unidade experimental*. 77
Tabela 7. Análises físico-químicas desenvolvidas. 82
Tabela 8. Caracterização físico-química do inóculo. 87
Tabela 9. Caracterização da vinhaça da Usina São Martinho e da Usina Rio Pardo 88
Tabela 10. Estatística básica: DQO. 90
Tabela 11. Estatística básica: pH. 94
Tabela 12. Estatística básica: Alcalinidade. 95
Tabela 13. Análise do comportamento do processo anaeróbio por monitoramento da concentração de ácidos voláteis no efluente do reator. 100
Tabela 14. Ácidos acético, propiônico e butírico presentes no efluente em função da carga orgânica volumétrica aplicada. 103
Tabela 15. Concentração de íons afluente e efluente ao reator ($mg.L^{-1}$). 110
Tabela 16. Concentrações estimuladoras e inibidoras de cátions. 110
Tabela 17. Valores máximos permitidos para íons em águas subterrâneas. 113

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AB – Alcalinidade a bicarbonato

AIA – Avaliação de impacto ambiental

AI:AP – Razão entre as alcalinidades intermediária e parcial

AGV – Ácidos graxos voláteis

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato

CE – Condutividade Elétrica

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

CO – Carga orgânica

COAL – Carga orgânica aplicada ao lodo

COD – Carbono orgânico dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV – Carga Orgânica Volumétrica

CSTR – *Continued Stirred Tank Reactor*

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

DQO_f - Demanda química de oxigênio filtrada

DQO_t - Demanda química de oxigênio total

DTR – Distribuição de tempo de residência

MBS – Massa microbiana no solo

MDL - Modelo de Dispersão Longitudinal

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MINTER – Ministério de Estado do Interior

N – Nitrogênio

NTU – Unidade nefelométrica de turbidez

OD – Oxigênio dissolvido

pH – Potencial hidrogeniônico

Q1 – Primeiro quartil

Q3 – Terceiro quartil

RIMA – Relatório de impacto ambiental

Prop:Ac – Razão entre a concentração de ácido propiônico e ácido acético

PST – Porcentagem de sódio trocável

Proálcool – Programa Nacional do Álcool

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SSF – Sólidos suspensos fixos

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

STF – Sólidos totais fixos

ST – Sólidos totais

STV – Sólidos totais voláteis

TAS - Taxa de aplicação superficial

TDH - tempo de detenção hidráulica

TMC – Temperatura média compensada

TRC – Tempo de retenção celular

UASB – “Upflow Anaerobic Sludge Blanket”

VMP - Valores Máximos Permitidos

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Nível de significância dos testes estatísticos

µm – Micrometro

ε - Eficiência de remoção de um parâmetro em especifico

Θ - Tempo de residência médio adimensional

ºC – Grau Celsius

ºGL – grau Gay Lussac

atm - Atmosfera

C – Concentração

Ca - Cádmio

CaO – Monóxido de cálcio

$Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

Cd - Cádmio

Cl – Cloreto

Cr - Cromo

Cu - Cobre

CH_4 - Metano

CO_2 – Dióxido de carbono

cm – Centímetro

d – Dia

D – Coeficiente de dispersão

dS – Deci Siemen

EΘ - Função distribuição do tempo de residência

h - Hora

H - Hidrogênio

ha – Hectare

hac – Ácido acético

hz – Hertz

Fe - Ferro

g - grama

K – potássio

kg – Quilograma

kJ – Quilo joule

kWh – quilowatt hora

L – Litro

m – Metro

M - Molar

mbar – Milibar de pressão

mg – miligrama

Mg – Magnésio

min - Minuto

mL - Mililitro

mm – Milímetro

Mn - Manganês

MTep – Mega tonelada equivalente de petróleo

MW - Megawatt

MWh – Megawatt hora

n - Número de reatores de mistura completa em série

N_2O – Óxido nitroso

N - Nitrogênio

Na – Sódio

$NaHCO_3$ - Bicarbonato de sódio

Ni - Níquel

$N\text{-}NH_3$ – Amônia

NH_4HCO_3 – Bicarbonato de amônio

NaOH – Hidróxido de sódio

$N\text{-}NO_3^-$ Nitrogênio na forma de nitrato

N-total – Nitrogênio total

O_2 - Oxigênio

Ohm – Unidade de medida de resistência elétrica

Pb - Chumbo

pKa – Potencial de ionização

P - Fósforo

P-total – Fósforo total

PVC – Policloreto de polivinila

Q – Vazão

S - Enxofre

SO_2 – Dióxido de enxofre

SO_4 – Enxofre na forma de Sulfato

t - Tempo

v – Volts

Va – Velocidade ascensional

Zn - Zinco

Sumário

AGRADECIMENTOS xi

RESUMO xiii

ABSTRACT xv

LISTA DE FIGURAS xvii

LISTA DE TABELAS xx

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS xxi

LISTA DE SÍMBOLOS xxiii

1 INTRODUÇÃO 29

2 OBJETIVOS 32

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 33

3.1 Indústria sucroalcooleira nacional 33

3.2 Geração de vinhaça 34

3.3 Características físico-químicas da vinhaça 36

3.4 Potencial poluidor da vinhaça 38

3.4.1 Sobrecarga orgânica no solo 42

3.4.2 Salinização 43

3.4.3 Acúmulo de macro nutrientes no solo 44

3.5 Legislação ambiental e possibilidades tecnológicas para o gerenciamento da vinhaça 47

3.6 Fundamentos do processo anaeróbio e degradação da vinhaça 51

3.6.1 Nutrientes 53

3.7 Geração de biogás e produção de energia 54

3.8 Reatores anaeróbios no tratamento de vinhaça 56

3.9 Influência da carga orgânica no controle de reatores uasb 63

4 Material e Métodos 66

4.1 Unidade experimental 66

4.2 Inóculo 71
4.3 Água residuária: vinhaça 71
4.3.1 Tamponamento da água residuária 72
4.4 Procedimento experimental 73
4.4.1 Condição operacional de temperatura 73
4.4.2 Etapas experimentais 74
4.4.2.1 Etapa 1. Implementação do projeto: 74
4.4.2.2 Etapa 2. Levantamento de dados: 75
4.4.2.3 Etapa 3. Operação: 75
4.5 Procedimento operacional do reator 75
4.6 Metodologia analítica para monitoramento do reator 81
4.6.1 Medição do volume de biogás 81
4.6.2 Análises físico-químicas e microbiológicas 81
4.7 Quantificação dos parâmetros de monitoramento 84
4.7.1 Eficiência de remoção 84
4.7.2 Alcalinidade a bicarbonato 84
4.7.3 Análise estatística 85
5 Resultados e Discussões 86
5.1 Caracterização preliminar 86
5.1.1 Inóculo 86
5.1.2 Substrato 87
5.2 desempenho do reator 89
5.2.1 Processo anaeróbio 89
5.2.1.1 Demanda Química de Oxigênio 89
5.2.1.2 pH 94
5.2.1.3 Alcalinidade 95
5.2.1.4 Ácidos voláteis 99

5.2.2 Retenção de sólidos 107
5.3 Avaliação da remoção de íons presentes na vinhaça 109
5.3.1 Metabolismo anaeróbio 109
5.3.2 Impactos ambientais da disposição da vinhaça após tratamento anaeróbio 112
5.4 Geração de biogás 114
5.4.1 Rendimento energético 119
5.5 Análises microbiológicas 120
Por fim, na 124
6 CONCLUSÕES 127
7 Recomendações para trabalhos futuros 130
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 131
Anexo 1. Análises estatísticas desenvolvidas no software minitab ® 142

1 INTRODUÇÃO

A área cultivada com cana-de-açúcar destinada à atividade sucroalcooleira na safra 2014/15 será de aproximadamente 9 milhões de hectares, distribuídas em todos estados produtores conforme suas características. O estado de São Paulo permanece como o maior produtor com 52% (4,68 milhões de hectares) da área plantada.

A produção total de cana-de-açúcar moída na safra 2014/15 é estimada em 642,1 milhões de toneladas, queda de 2,5% em relação ao volume colhido na safra passada. Apesar disso a produção de etanol total para este levantamento da safra 2014/15 está estimada em 28,66 bilhões de litros, 2,53% a mais do que os 27,96 bilhões de litros da safra 2013/14 (CONAB, 2014).

A dimensão do quadro atual, juntamente ao potencial de crescimento do setor sucroalcooleiro, gera grande preocupação no que diz respeito à produção de resíduos provenientes desse tipo de atividade, em especial a vinhaça, pois o aumento de sua geração é inevitavelmente proporcional à produção de etanol. Para cada litro de etanol, aproximadamente 15 litros de vinhaça são produzidos (Van Haandel, 2005).

A disposição da vinhaça nos cursos d'água e em áreas de sacrifício são práticas que comprometem o ambiente permanentemente ou exigem processos avançados de tratamento. Após a proibição destas, a aplicação da vinhaça no canavial como fertirrigação se tornou prática muito difundida entre as destilarias brasileiras, tecnologia praticamente desenvolvida por completo no Brasil devido à alta geração deste tipo de resíduo.

Embora os efeitos adversos variem de acordo com os tipos de solos fertirrigados, os seguintes impactos podem ser esperados a partir da aplicação

contínua de vinhaça para os campos agrícolas: sobrecarga orgânica, salinização, excesso de fertilização, contaminação por íons específicos, acidificação permanente de solo e recursos hídricos, Interferências no processo da fotossíntese desempenhada por plantas aquáticas e inibição da germinação de sementes, redução no rendimento do crescimento das plantações e geração de toxicidade em ambientes aquáticos.

Por meio de pesquisas e do conhecimento mais apurado da composição química da vinhaça concluiu-se que a aplicação desta no solo deveria ser feita em doses mais baixas que as recomendadas, de 1000 $m^3.ha^{-1}$ para até 35 $m^3.ha^{-1}$ (PORTARIA P4.231-CETESB). Entretanto, mesmo com a evolução da legislação ambiental aplicável a vinhaça no que diz respeito às condições de armazenamento e aplicação, a necessidade de diretrizes mais restritivas às práticas usuais de destinação visando a preservação do meio ambiente continuam sendo necessárias.

Pode-se inferir o excedente de vinhaça armazenado se apresenta como um problema ambiental de grande magnitude, necessitando de meios alternativos para seu uso. O grande volume produzido, associado com a grande quantidade de matéria orgânica, torna a vinhaça uma fonte potencial de energia por meio da digestão anaeróbia e da recuperação do biogás.

Segundo o modelo de progresso tecnológico atual da indústria sucroalcooleira a usina de açúcar e álcool se caracteriza como uma unidade produtora de alimento e energia, com a necessidade de aumento da eficiência dos equipamentos para maior aproveitamento da energia da cana-de-açúcar e de seus subprodutos. Da energia potencial da cana-de-açúcar, 40% são transformados em álcool e 31% são remanescentes nos subprodutos bagaço (26%) e vinhaça (5%). O bagaço é utilizado extensivamente para atender a demanda de energia no processo produtivo, entretanto o conteúdo de energia remanescente na vinhaça, pouco explorado tecnologicamente, é muito significativo no balanço energético.

O processo biológico anaeróbio de conversão da matéria orgânica constitui-se uma opção viável para redução da carga orgânica e para o aproveitamento do potencial energético da vinhaça. A digestão anaeróbia reduz a carga poluidora da vinhaça sem perda do potencial de fertilização e gera biogás, combustível gasoso com conteúdo energético elevado que pode ser utilizado para geração de energia elétrica, térmica ou mecânica.

De acordo com Pinto (1999) foram feitos testes agronômicos com a vinhaça biodigerida na lavoura e constatada sua superioridade, como fertilizante, em relação à vinhaça “in natura”. Por meio da necessidade de desenvolvimento de técnicas alternativas de disposição final, a utilização da vinhaça no processo de tratamento anaeróbio mostra-se útil pois a redução da carga orgânica ainda permite a utilização desta como fertilizante no solo pela manutenção dos teores de potássio, juntamente ao reaproveitamento energético que compensará o custo de investimento e operação.

Embora a digestão anaeróbia tenha grandes vantagens na degradação da vinhaça, características como elevada concentração de DQO levaram vários estudos a serem realizados com diluição da vinhaça de alimentação e elevado tempo de detenção hidráulica, dificultando a exploração dos dados para aplicações práticas. A maioria dos dados disponíveis referentes a métodos para tratamento de vinhaça se referem a sistemas em escala de bancada, portanto atenção especial deve ser dada a unidades em escalas piloto e plena, a fim de investigar o potencial real de aplicação das diversas tecnologias para o processamento de vinhaça (Fuess e Garcia, 2014).

O tratamento de efluentes com alta carga orgânica resulta em variações nas estratégias de controle e operação, pois o sistema biológico está sujeito a modificações metabólicas (sobretudo acúmulo de ácidos graxos voláteis) provenientes do valor absoluto da carga orgânica aplicada, assim como de sua variação.

A relação parâmetro/sobrecarga é imprescindível para que se consiga um controle adequado de reatores UASB operados em situações de estresse. Fica explícita a importância da definição de parâmetros específicos, assim como os ácidos voláteis, e como estes devem ser relacionados, para o correto controle do processo anaeróbio sujeito à sobrecarga orgânica.

O presente trabalho avaliou a produção de biogás proveniente da degradação anaeróbia da matéria orgânica contida na vinhaça de cana-de-açúcar. A aplicação de diferentes cargas orgânicas em reator UASB foi realizada a fim de determinar parâmetros para controle e operação visando obter estabilidade no processo de tratamento, alta eficiência de remoção de compostos orgânicos e redução na utilização de álcali.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho de pesquisa foi explorar o potencial de geração de metano a partir de vinhaça de cana-de-açúcar e propor procedimentos de controle do processo visando a estabilidade do reator UASB modificado. Para tanto foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Monitoramento da geração de metano frente a variação de cargas orgânica e hidráulica aplicadas;
- Avaliação da relação entre ácidos voláteis específicos (propiônico e acético) a fim de obter parâmetro para controle do processo anaeróbio;
- Estudo da morfologia e estabilidade do grânulo anaeróbio do reator UASB em função do aumento de cargas orgânicas aplicadas;
- Avaliação da interferência do sulfato na rota de degradação da matéria orgânica e na produção de metano;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA NACIONAL

Como medida para substituição em larga escala dos derivados do petróleo o governo brasileiro propôs a instituição do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), com criação em 1975 e objetivo de estimular a produção do álcool. De acordo com o programa, a produção do álcool oriundo da cana-de-açúcar ou de qualquer outro insumo deveria ser incentivada por meio da expansão da oferta de matérias-primas, com especial ênfase no aumento da produção agrícola, da modernização e ampliação das destilarias existentes e da instalação de novas unidades produtoras, anexas a usinas ou autônomas, e de unidades armazenadoras. O Proálcool passou por uma fase de expansão e consolidação, que compreende o período de 1975 a 1985. A produção de álcool saltou de 700 milhões de litros em 1975, para 11,8 milhões em 1985.

Apesar do processo de deterioração da economia brasileira, sofrido a partir de 1985 a demanda por etanol hidratado foi compensada pelo maior uso do etanol anidro misturado à gasolina. Em 2003, com o lançamento do carro bicombustível, movido a etanol, gasolina ou com qualquer mistura entre os dois, iniciou-se uma nova onda de crescimento do setor.

Outro efeito direto do Proálcool, embora não fosse dos motivos alegados para a implantação do programa, foi a extraordinária expansão da agroindústria canavieira. Esta, por sua vez, dominou plenamente a produção de álcool, frustrando-se qualquer perspectiva de utilização de outros produtos agrícolas.

Além das vantagens econômicas, as preocupações com o meio-ambiente e o aquecimento global têm tornado o etanol uma alternativa renovável de combustível para o Brasil e o mundo (UNICA, 2012). Segundo o Plano Nacional de Agroenergia (2006), o benefício ambiental associado ao uso de álcool é enorme: cerca de 2,3 toneladas de CO_2 deixam de ser emitidas por tonelada de álcool combustível, utilizado em substituição ao combustível fóssil, sem considerar outras emissões, como o SO_2.

A área cultivada com cana-de-açúcar que será colhida e destinada à atividade sucroalcooleira na safra 2014/15 será de aproximadamente 9.004,5 mil hectares, distribuídas em todos estados produtores. São Paulo permanece como o maior produtor com 52% (4.685,7 mil hectares) da área plantada. A área de cana-de-açúcar na safra 2014/15 apresentou um crescimento de 2,2% ou 193,1 mil hectares em relação à safra passada. Esse aumento está concentrado nos estados em que teve o maior aumento de novas unidades e corresponde à consolidação das áreas destas a novas indústrias. São Paulo, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais e Paraná responderam por esse crescimento. A produção total de cana-de-açúcar moída na safra 2014/15 é estimada em 642,1 milhões de toneladas, queda de 2,5% em relação ao volume colhido na safra passada que foi de 658,8 milhões de toneladas. Apesar disso a produção de etanol total para este levantamento da safra 2014/15 está estimada em 28,66 bilhões de litros, 705,92 milhões de litros ou 2,53% a mais do que os 27,96 bilhões de litros da safra 2013/14 (CONAB, 2014).

Mesmo com perspectivas ambientais positivas, no que diz respeito à substituição dos combustíveis fósseis e redução da produção de gases contribuintes ao efeito estufa, o quadro atual e a perspectiva de crescimento econômico do setor atribuiu papel importante às refinarias no que diz respeito à poluição ambiental devido à produção de resíduos.

3.2 GERAÇÃO DE VINHAÇA

A matéria prima para as usinas produtoras de açúcar e álcool no Brasil é a cana-de-açúcar. Na indústria, a cana-de-açúcar pode ser destinada a produção de açúcar e álcool ou exclusivamente a álcool (Figura 1).

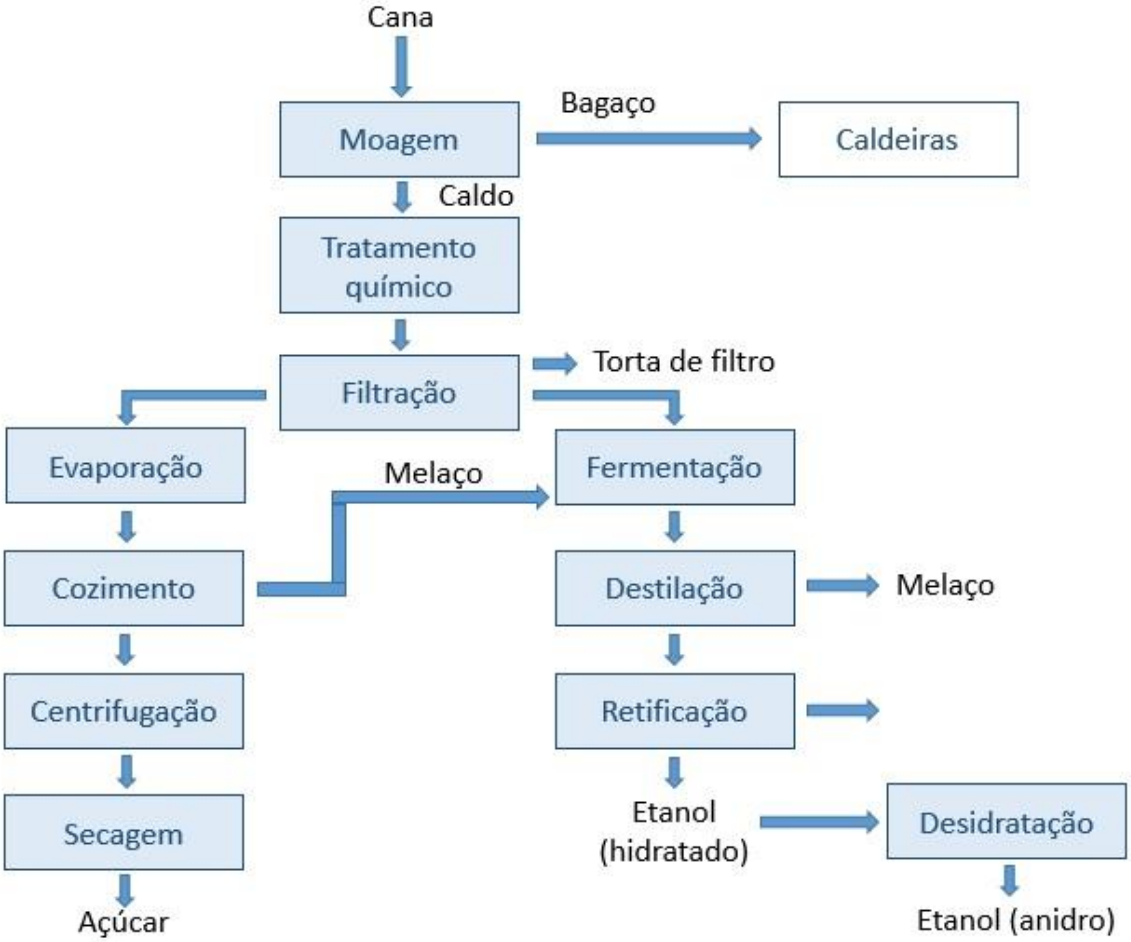


Figura 1. Fluxograma da produção de açúcar e álcool. Adaptado de BNDES e CGEE (2008).

Inicialmente, a cana-de-açúcar é lavada e segue para o sistema de preparo e extração do caldo em moendas, nas quais o caldo (sacarose) é extraído sob pressão de rolos e separado das fibras (bagaço). O caldo contendo os açúcares da cana é encaminhado à produção de açúcar e/ou etanol e o bagaço é utilizado como combustível na planta de geração de energia da usina. Usinas com processos mais avançados adotam a extração por difusão, com maior rendimento energético.

Nas usinas de açúcar e álcool, inicialmente o caldo é peneirado e tratado quimicamente (coagulação, floculação e sedimentação) para remoção das impurezas. Os sólidos sedimentados passam por filtros rotativos. O líquido resultante da filtração volta para o processo e a torta é utilizada como adubo. O caldo tratado é concentrado em evaporadores de múltiplo efeito e cozedores para cristalização da sacarose. O resíduo final desta operação, chamado de melaço, que ainda contém sacarose e elevado teor de açúcares redutores (glicose e frutose, resultantes da

decomposição da sacarose), é utilizado como matéria-prima para a produção de etanol mediante fermentação.

A produção de álcool pode ocorrer da fermentação do melaço, da mistura de caldo e melaço (mosto) ou do caldo de cana direto. O melaço, o mosto, ou o caldo, são encaminhados para dornas de fermentação com leveduras *Saccharomyces cerevisae*, originado o vinho (mosto fermentado, com uma concentração de 7% a 10% de álcool). As leveduras são recuperadas por centrifugação e o vinho é enviado para as colunas de destilação. Na destilação, o etanol é recuperado na forma hidratada (96° GL), gerando a vinhaça ou vinhoto como efluente líquido. Outras frações líquidas também são separadas como álcoois de segunda e óleo fúsel. O etanol hidratado pode ser o produto final ou pode ser enviado para a coluna de desidratação.

Portanto, cada tipo de processo unitário e de operação utilizados para produzir etanol resultam em características qualitativas específicas para a vinhaça (Christofoletti e al., 2013). Além das especificidades citadas, deve-se ressaltar que para cada litro de etanol, aproximadamente 15 litros de vinhaça são produzidos (Van Haandel, 2005). Em termos globais, o volume de vinhaça anualmente disposto no solo se aproxima de 325 bilhões de litros no Brasil (Fuess, 2013).

A vinhaça pode representar sérios passivos ambientais dependendo da maneira como for disposta no ambiente, não só como consequência da grande quantidade produzida em destilarias, mas também devido à sua composição físico-química.

3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA VINHAÇA

Resumidamente, os subprodutos gerados na produção de açúcar e álcool são dióxido de carbono liberado na fermentação, bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça. Independentemente da matéria-prima, a vinhaça contém altas concentrações de material orgânico, potássio e sulfatos, bem como características ácidas (baixo pH) e corrosivas.

O constituinte principal da vinhaça é a matéria orgânica, basicamente sob a forma de ácidos orgânicos e, em menor quantidade, por cátions como o K, Ca e Mg. Dos efluentes líquidos da indústria sucroalcooleira, a vinhaça é a que possui maior

carga poluidora. A temperatura da vinhaça que sai dos aparelhos de destilação é de 85 a 90 ºC (ROSSETTO, 1987).

Em relação aos micronutrientes, o ferro aparece em maior concentração, seguido de manganês, cobre e zinco em pequenas concentrações (Silva e Orlando Filho, 1981; Rossetto, 1987). Outras importantes características da vinhaça da cana-de-açúcar são a cor e de poluentes orgânicos como clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno, assim como a presença de metais pesados, detectadas em efluentes de diversas destilarias. Estas características podem impor caráter inibidor em sistemas de tratamento de efluentes líquidos por processos biológicos (Wilkie et al., 2000).

As características físico-químicas da vinhaça de cana-de-açúcar são heterogêneas e estão intrinsecamente relacionadas com: tipo e origem de matéria prima utilizada; preparo do mosto, dependente do tipo de indústria, açúcar e álcool (melaço), destilaria (caldo) ou misto (melaço e caldo); método de fermentação; eficiência do processamento; insumos adicionados como produtos químicos, ácidos, antibióticos e nutrientes à base de nitrogênio e fósforo, qualidade da água utilizada e sistema de trabalho, e influência dos operadores (Rossetto, 1987; Ribas, 2006; Lelis Neto 2008).

A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros de caracterização da vinhaça gerada na produção de álcool proveniente dos diferentes tipos de mosto de cana-de-açúcar e apresentados por diferentes autores.

Tabela 1. Composição da vinhaça segundo autores.

Referência	**Tipo de Mosto de Vinhaça**	**pH**	**DBO ($g.L^{-1}$)**	**DQO ($g.L^{-1}$)**	**N (total) ($g.L^{-1}$)**	**SO_4 ($g.L^{-1}$)**	**P(total) ($g.L^{-1}$)**	**K ($g.L^{-1}$)**
Van Haandel e Catunda, (1994)	caldo	3,5	12	25	0,4	0,2	0,8	/
Driessen et al. (1994)	Caldo	3,5	12	25	0,4	0,2	0,8	/
Driessen et al. (1994)	Melaço	3,9	39	100	1,03	0,03	7	9,5
Costa et. al. (1986)	Caldo	4,2	16,5	33	0,7	0,09	1,74	0,76
Costa et al. (1986)	Misto	4,5	19,8	45	0,71	0,09	3,82	3,73

Costa et al. (1986)	Melaço	4,6	25	65	1,61	0,13	6,5	6,4
Souza et al. (1992)	Misto	3,9	/	31,5	0,37	0,03	1,3	0,42

Segundo dados de Costa et al. (1986), a vinhaça proveniente do caldo da cana-de-açúcar possui o menor conteúdo em matéria orgânica se comparada às demais oriundas de diferentes mostos. Ainda assim sua caracterização reporta valores de DQO entre 15 e 33 $g.L^{-1}$, com valor médio de sólidos totais voláteis igual a 20 $g.L^{-1}$. Os dados da tabela 1 mostram que independentemente da matéria-prima utilizada no processo produtivo, a vinhaça é definida como um efluente de alto conteúdo orgânico. Essa característica exige que seu gerenciamento leve em conta diversos fatores, técnicos ou legislativos, tanto para sua reutilização quanto para descarte no meio ambiente.

3.4 POTENCIAL POLUIDOR DA VINHAÇA

Considerando a composição da vinhaça, os principais efeitos adversos associados ao seu reuso na agricultura resultam principalmente da excessiva adição de matéria orgânica e nutrientes no solo. Além disso, altas concentrações de sais, tais como sulfatos, cloretos e nitratos, são encontrados na vinhaça, de modo que os impactos relacionados ao acúmulo destes também devem ser destacados (FUESS e GARCIA, 2014). A Tabela 2 resume os dados de estudos sobre os impactos ambientais adversos da vinhaça sobre as propriedades do solo e corpos d'água.

Tabela 2. Impactos ambientais ocasionados pela fertirrigação da vinhaça (Adaptado de Fuess e Garcia, 2014).

Referências	Caracterização da vinhaça	Caracterização: solo e plantação	Taxa de aplicação	Efeitos observados em águas subterrâneas	
Jain et al. (2005)	Vinhaça (melaço) tratado em reator anaeróbio: DQO = 31 $g.L^{-1}$; DBO = 4,8 $g.L^{-1}$; SDT = 5440mg L^{-1}; CE = 8,5 dS m^{-1}; N total = 2100 $mg.L^{-1}$; [Na] = 535 $mg.L^{-1}$; [Cl] 2116 $mg.L^{-1}$	Solo arenoso (~65% areia, 20% silte, 15% argila): Densidade - 1,45 $g.cm^{-3}$; CE = 0,3 dS m^{-1}; SAR ~ 4,5; N-total = 0,05%. Arroz - trigo foram os cultivos predominantes na área	Taxa média[a] 225 $m^3.ha^{-1}$	Aumento da CE:	0,83-1,04 dSm^{-1}
				Aumento da concentração de SDT:	314,4-998,4 $mg.L^{-1}$
				Aumento da concentração de NO_3^-:	16,95-59,81 $mg.L^{-1}$
				Aumento da concentração de Na:	36,8-68,8 $mg.L^{-1}$
				Aumento na taxa de adsorção de Na:	0,6-4,0
				Aumento da concentração de Cl^-:	12,9-43$mg.L^{-1}$
Kaushik et al. (2005)	Vinhaça (melaço) tratada em reator anaeróbio: DQO = 310,15$g.L^{-1}$; DBO = 8,45 $g.L^{-1}$; SDT = 5440 $mg.L^{-1}$; CE = 8,5 dSm^{-1}; pH = 7,5	Solo sódico: CE = 1.0 dS m^{-1}; PST = 26%; pH = 9,1	-	Aumento da CE[a]:	1,1-4 $dS.m^{-1}$
				Decréscimo na MBS (contagem microbiana no solo):	57 x 105 - 29,4x105
				Inibição da germinação de milheto(solo):	Germinação de sementes 15-35%
Hati et al. (2007)	Vinhaça (melaço): DQO = 113,2 $g.L^{-1}$; DBO = 36 $g.L^{-1}$; CE = 25,3 $dS.m^{-1}$; pH = 4,2	Solo argiloso pesado: Densidade = 1,3$g.cm^{-3}$; pH = 7,9. Sistemas de plantação com soja e trigo	250 $m^3.ha^{-1}$	Aumento da CE:	0,47 - 1,52 $dS.m^{-1}$
Mariano et al. (2009)	Vinhaça (caldo): DQO = 32 $g.L^{-1}$; CE = 8,52 $dS.m^{-1}$; pH = 3,85	Amostras de solo de posto de gasolina (ocorrência de vazamentos de petróleo ocorridos a partir de tanques subterrâneos)	33$g.kg^{-1}$ solo	Aumento da CE:	0,44 - 1,02 $dS.m^{-1}$
				Aumento DQO-Evidência de sobrecarga orgânica:	41,5-1699 $mg.L^{-1}$
				Redução na concentração de OD:	7,9 - 0,5 $mg.L^{-1}$
				Aumento da concentração de NO_3^{-} [b]:	3,52 - 52,8 $mg.L^{-1}$
				Aumento da concentração de k^+:	16,1-372 $mg.L^{-1}$

Gunkel et al. (2007)	Fluído de fertirrigação (caldo de cana-de-açúcar diluída em 6:4 em água de irrigação ou água de lavagem de cana): DQO = 23.7 $g.L^{-1}$; DBO = 10,8 $g.L^{-1}$; CE = 7,6 $dS.m^{-1}$; pH=3,8; Turbidez > 1000 NTU; Temperatura = 36,8 ºC	Plantação de cana-de-açúcar localizada próxima ao rio Ipojuca, curso d'água costeiro no estado de Pernambuco.	-	Redução na concentração de OD:	5,5-2,8 $mg.L^{-1}$
				Aumento na temperatura do rio:	29-32 ºC
				Decréscimo no pH:	6,7 - 6
				Aumento na quantidade de matéria orgânica das águas superficiais:	DBO: <2-20,8 $mg.L^{-1}$
					DQO: <15-49,5 $mg.L^{-1}$
				Aumento na turbidez:	40 até 60-100 NTU
Rolim et al. (2013)	Vinhaça (caldo): DQO = 21,5 $g.L^{-1}$; DBO = 12 $g.L^{-1}$; SDT = 7690 $mg.L^{-1}$; CE = 13,75 $dS.m^{-1}$; $[K^+]$ 3000$mg.L^{-1}$; $[Na^+]$ 300 $mg.L^{-1}$; [Cl-]1219 $mg.L^{-1}$; pH = 4,4	Área sob influência de uma lagoa de distribuição de vinhaça, localizada em plantação de cana-de-açúcar (solo arenoso) próximo ao rio Ipojuca.	-	Aumento do conteúdo de matéria orgânica:	DQO: 325,5 $mg.L^{-1}$
					DBO: 36,7 $mg.L^{-1}$
				Aumento na concentração de SDT:	745,7 $mg.L^{-1}$
				Aumento da concentração de Cl^-:	744,8 $mg.L^{-1}$
				Aumento da concentração de K^+:	380,5 $mg.L^{-1}$

Notas: [a] Evidência do aumento da concentração de sal. Em solos salino CE > 0,65 $dS.m^{-1}$ (Tejada e Gonzalez, 2005). [b] Concentração de Nitrato excedeu o limite (10 $mg.L^{-1}$) determinado pela legislação nacional (Brasil 2011). [c] Impactos associados à águas superficiais.

Embora os efeitos adversos variem de acordo com os tipos de solos fertirrigados, os seguintes impactos podem ser esperados a partir da aplicação contínua de vinhaça para os campos agrícolas (Wilkie et al., 2000; Ramana et al., 2002; Tejada and Gonzalez, 2006; Gunkel et al., 2007; Pant and Adholeya, 2007; Satyawali and Balakrishnan, 2008; Mariano et al., 2009; Mohana et al., 2009; España-Gamboa et al., 2011):

1. Sobrecarga orgânica, devido à obstrução dos poros do solo que resulta em redução das concentrações OD e atividade microbiana, bem como o estímulo à geração de odores devido à putrefação de matéria orgânica prontamente disponível, pelo desenvolvimento de condições anaeróbias;
2. Salinização e sodificação do solo, levando à lixiviação de sais para águas subterrâneas e ao aumento da instabilidade do solo;
3. Excesso de fertilização do solo, o qual pode causar efeitos secundários como desestabilização da estrutura do solo e eutrofização de corpos d'água com contribuição de águas pluviais ricas em nutrientes;
4. Contaminação por íons específicos (e.g. nitrato e cloreto) e metais tóxicos (e.g. cobre e zinco);
5. Acidificação permanente de solo e recursos hídricos, baseada na constante suplementação de íons H^+ e perdas da alcalinidade do solo;
6. Interferências no processo da fotossíntese desempenhada por plantas aquáticas, já que o excesso de cor e turbidez da vinhaça pode gerar diminuição da penetração de luz do sol em corpos d'água;
7. Inibição da germinação de sementes, redução no rendimento do crescimento das plantações e geração de toxicidade em ambientes aquáticos.

Nos itens 3.4.1 a 3.4.3 estão destacados os efeitos mais comuns da aplicação da vinhaça *in natura* no solo: sobrecarga orgânica, aumento da concentração de sais e de macro nutrientes.

3.4.1 Sobrecarga orgânica no solo

A partir da avaliação dos trabalhos destacados na Tabela 02 pode-se proceder com a análise das principais consequências decorrentes da disposição final da vinhaça. A aplicação controlada de matéria orgânica no solo proporciona várias vantagens. Resumidamente, aumenta a concentração de partículas com carga negativa, o que melhora a retenção de água e nutrientes, assim como estimula a atividade microbiana e consequentemente a agregação do solo pela floculação de partículas (Tejada et al., 2007; Cruz et al., 2008).

De fato, impactos positivos são normalmente associados com a disposição de esgoto doméstico, o qual possui conteúdo em matéria orgânica (DBO) e SDT entre 400 e 900 $mg.L^{-1}$, respectivamente (von Sperling, 2007). Pathak et al. (1999) observou que a vinhaça pode ser adequada para fertirrigação quando diluída até atingir valores de DBO inferiores à 1000 $mg.L^{-1}$. Sivaloganathan et al. (2013) cita que os maiores rendimentos no crescimento da cana-de-açúcar foram relacionados a aplicação prévia de vinhaça tratada e diluída em valores até 1:50. Em contrapartida, os menores valores de DBO em vinhaça bruta são 10 $g.L^{-1}$ (Costa et al., 1986; Driessen et al., 1994) para amostras resultantes de caldo de cana-de-açúcar. As mínimas concentrações de SDT correspondem a 10 $g.L^{-1}$ (Lyra et al., 2003; Fuess, 2013), o que reforça a importância do tratamento da vinhaça para redução de sua carga poluidora e corrobora a restrição relacionada à sua aplicação direta no solo.

Em termos de população equivalente, uma destilaria de larga escala, produzindo aproximadamente 1000 $m^3.d^{-1}$ de etanol (Dias et al., 2011) a partir de melaço gera uma carga orgânica média de 585 $Mg.d^{-1}$, o que se assemelha ao potencial de uma população de 12 milhões de pessoas. Adotando os dados: Contribuição DBO/per capita = 50 $g.dia^{-1}$: Von Sperling, 2007; Taxa de geração de vinhaça = 13 $L.L^{-1}$Etanol: BNDES e CGEE, 2008; DBO = 20 $g.L^{-1}$ (caldo); DBO = 45 $g.L^{-1}$ (melaço).

A adição excessiva de matéria orgânica biodegradável em solos tende a aumentar a ocorrência de condições anaeróbias, devido à obstrução dos poros do solo. Entretanto, nesses casos o estabelecimento de condições anaeróbias ocorre devido ao intenso consumo de oxigênio por bactérias aeróbias inicialmente presentes no solo e em águas subterrâneas, estimuladas pela grande quantidade de substrato (Tejada and Gonzalez, 2006; Tejada et al., 2007). Mariano et al. (2009)

relataram reduções nas concentrações de oxigênio em lençol freático maiores que 80% (8,3-0,5 $mg.L^{-1}$, Tabela 02) em um estudo baseado no uso da vinhaça de cana-de-açúcar como fonte de nutrientes e carbono para biorremediação de solo contaminado com óleo diesel.

Os autores também indicaram expressivo aumento nos valores de DQO (38–1888 $mg.L^{-1}$, Tabela 2) posteriormente à aplicação de vinhaça, como uma consequência direta de sobrecarga orgânica.

Os valores de DBO e DQO de águas subterrâneas observados por Rolim et al. (2013) também atingiram valores críticos (respectivamente 36,7 e 325,5 $mg.L^{-1}$, Tabela 2) depois de armazenamento subsequente de vinhaça em lagoa localizada em lavoura de cana-de-açúcar. Gunkel et al (2007) conduziram uma avaliação crítica sobre os impactos da disposição contínua de vinhaça em lavoura de cana próxima ao rio Ipojuca, localizado no estado de Pernambuco, e relataram reduções de aproximadamente 50% de oxigênio dissolvido em águas superficiais (5,5-2,8 $mg.L^{-1}$, Tabela 2). Embora nesse caso a vinhaça não tenha sido diretamente lançada no corpo hídrico, atingia o rio devido ao escoamento nos canais de drenagem a partir do canavial. Em relação à presença de matéria orgânica, os autores observaram aumentos significativos nos valores de DBO (2-20 $mg.L^{-1}$) e DQO (2-49,5 $mg.L^{-1}$, Tabela 2). De acordo com o CONAMA, corpos d'água nos quais concentrações de OD são inferiores a 4 $mg.L^{-1}$ e a DBO superior a 10 $mg.L^{-1}$ devem ser destinados apenas à navegação e à harmonia paisagística (Brasil, 2005), sendo que práticas como o abastecimento humano, irrigação de culturas arbóreas, e contato secundário devem ser evitadas.

3.4.2 Salinização

Em geral, a salinização compreende o principal efeito adverso consequente da aplicação de águas residuárias em áreas de plantio, de modo que vários impactos podem ser observados: [i] redução no potencial osmótico do solo, em consequência do desbalanceamento da absorção de água e nutrientes pelas plantas; [ii] geração de toxicidade devido à presença de íons específicos; e [iii] destruição da estrutura do solo por dispersão das partículas do solo e obstrução dos poros (USEPA, 2004; Tejada e Gonzalez, 2006; WHO, 2006). Tais impactos podem ser prevenidos pela análise da água residuária em relação à: condutividade elétrica

e/ou concentração de sólidos dissolvidos totais. Ademais, os problemas descritos anteriormente ocorrem nas seguintes condições: CE > 3 $dS.m^{-1}$ e SDT > 500 $mg.L^{-1}$ (WHO, 2006).

Outra consequência direta da salinização em áreas de fertirrigação é a lixiviação de sais, que pode ser detectada pela caracterização de águas subterrâneas. Baseado em um estudo conduzido em área próxima a um tanque de armazenamento de vinhaça, Cruz et al. (2008) aplicou métodos geofísicos para analisar as mudanças em água subterrânea decorrente da presença de vinhaça, de modo que redução de aproximadamente 95% (1800-~90$Ohm.m^{-1}$) foi identificada na resistividade do solo.

Mariano et al. (2009) reportaram aumentos nos valores de CE em águas subterrâneas: 0,87 para 1,52 $dS.m^{-1}$ depois de aplicação de vinhaça (Tabela 2). Jain et al. (2005), Hati et al. (2007) e Mariano et al. (2009) relataram variação nos valores de CE em águas subterrâneas de 0,87 a 1,52 $dS.m^{-1}$ após aplicação de vinhaça no solo. No trabalho de Kaushik et al. (2005) os valores observados para CE atingiram 4 $dS.m^{-1}$. Carvalho et al. (2000) verificaram a existência de uma significativa relação entre o aumento da temperatura e dos sólidos suspensos com a condutividade elétrica na água, que pode ocorrer a partir de reações desencadeadas na fauna aquática frente ao aumento da temperatura. A maioria da água utilizada na agricultura apresenta CE inferior a 2 $dS.m^{-1}$. Colheitas que utilizaram água com CE superior a esse valor, em geral, não foram satisfatórias para o desenvolvimento adequado dos vegetais (Lima, França, & Loiola, 2014).

3.4.3 Acúmulo de macro nutrientes no solo

O conteúdo de nutrientes encontrado na vinhaça pode, em condições normais, suprir a maioria dos requerimentos nutricionais das plantas, devido à sua grande variabilidade composicional. Entretanto, a adição excessiva de nutrientes nas plantações também pode causar impactos indesejáveis na estrutura do solo, assim como na produtividade do plantio e nos recursos hídricos (Tejada and Gonzalez, 2006; Pant and Adholeya, 2007).

Embora vários estudos destaquem benefícios à lavoura devido à adição de nitrogênio, seu excesso pode ser associado com importantes impactos negativos que também afetam a produtividade do plantio. Alguns dos principais efeitos são:

- Armazenamento e crescimento excessivo de plantas a níveis não desejáveis, levando à perda de qualidade e quantidade na plantação pelo aumento da suculência da planta (Cruz et al.; 2000);
- Reduções drásticas do teor de açúcar, bem como na taxa global de acumulação de biomassa, em matérias-primas à base de açúcar, tais como sorgo e cana de açúcar (USEPA, 2004; WHO, 2006), afetando diretamente a produção de açúcar e álcool.

Apesar do nitrogênio ser classificado como o nutriente mais essencial às plantas, seu desempenho como fertilizante depende da forma química predominante presente na água residuária reutilizada. Enquanto que a maioria das plantas absorvem nitrato, aproximadamente 85 a 90% do nitrogênio total na vinhaça corresponde ao nitrogênio orgânico (Fuess, 2013), graças à presença de proteínas residuais remanescentes da preparação da matéria prima. Essa característica explica o baixo potencial de fertilização da vinhaça em termos do conteúdo de nitrogênio, o qual não é prontamente assimilável pelas plantas.

Além disso, o excesso de nitrogênio orgânico pode aumentar a atividade nitrificante no solo, levando também a reduções nas concentrações de oxigênio e eventual geração de óxido nitroso (N_2O) (Españna-Gamboa et al., 2011), dependendo de alguns fatores específicos, como umidade do solo, pH e disponibilidade de matéria orgânica biodegradável. A maior parte do N_2O gerado tende a ocorrer imediatamente após a aplicação de vinhaça, uma vez que as condições anaeróbias locais estimulam organismos desnitrificantes. O impacto ambiental decorrente da emissão de N_2O é mais prejudicial, se comparado ao Dióxido de Carbono (CO_2), já que o potencial de aquecimento global do N_2O é aproximadamente 300 vezes maior do que o CO_2.

Ainda sobre os efeitos do nitrogênio, concentrações significativas de amônia têm sido identificadas em vinhaças provenientes de diferentes matérias primas, em um intervalo de valores entre 100 e 550 $mg.L^{-1}$ (Braun and Huss, 1982; Nandy et al., 2002). A amonificação parcial da vinhaça ocorre usualmente devido à sua degradação prévia nos tanques de armazenamento. Além de contribuir com a nitrificação, a amônia é extremamente tóxica para os organismos aquáticos, devido à carência de peixes e anfíbios em relação a mecanismos específicos para evitar a sua acumulação na corrente sanguínea. Altas concentrações de nitrato também

podem ser encontradas em áreas fertirrigadas, considerando tanto sua presença em vinhaça bruta quanto sua geração por meio da oxidação aeróbia de Nitrogênio Orgânico ou Amônia para Nitrato. Já que o Nitrato é altamente solúvel em água, perdas significantes são observadas durante a fertirrigação, gerando acúmulo em águas subterrâneas e em corpos d'água próximos. Mariano et al. (2009) relataram aumentos na concentração de Nitrato que excederam em 1000% o conteúdo natural deste íon, ocasionando concentrações tão altas quanto 52,8 $mg.L^{-1}$ (Tabela 2). Resultados similares foram indicados por Jain et al. (2009), com concentrações mensuradas variando de 16,95 $mg.L^{-1}$, em áreas sem aplicação de vinhaça, para 59,81 $mg.L^{-1}$, em áreas fertirrigadas (Tabela 2).

Considerando o excesso de fósforo, os principais efeitos adversos são associados com seu acúmulo em corpos d'água, induzindo à ocorrência de eutrofização devido à sequência de eventos: proliferação de plantas aquáticas; aumento da biodegradação aeróbia dos tecidos vegetais mortos com consequente estabelecimento de condição anaeróbia e significante perda de biodiversidade.

Em relação à presença de potássio, apenas baixas concentrações são naturalmente disponíveis para plantas devido à sua alta estabilidade na estrutura do solo, o que reflete a necessidade de suplementação mineral. Ainda que sejam aplicadas no solo águas residuárias com baixo conteúdo de potássio, o resultado é o aumento da disponibilidade deste sal para as culturas, o que resulta em maiores produtividades. Considerando especificamente a aplicação de vinhaça na lavoura, Gunkel et al. (2007) quantificou a concentração média de 5,1 $g.kg^{-1}$ em solos fertirrigados, enquanto que a concentração em áreas sem a aplicação de vinhaça alcançou cerca de 2,2 $g.kg^{-1}$. Pathak et al. (1999) também abordou dados com expressivas quantidades em relação à disponibilidade de potássio em áreas fertirrigadas, variando de 191,4 $kg.ha^{-1}$ no solo de controle para 2365 $kg.ha^{-1}$. Entretanto, tais concentrações excedem consideravelmente os requerimentos de potássio da maioria das culturas: 185 $kg.ha^{-1}$ (WHO, 2006). Os valores abordados implicam em grande quantidade de potássio trocável (reserva prontamente disponível às plantas) em excesso nas áreas fertirrigadas, especialmente nos casos de falta de critérios técnicos apropriados. (i.e. aplicação de dosagens baseadas na capacidade de troca catiônica do solo e na delimitação das áreas de recarga das águas subterrâneas, caracterização físico-química completa da vinhaça e do solo, etc.). Mariano et al. (2009) and Rolim et al. (2013) reportaram aumento da

concentração de Potássio em águas subterrâneas após aplicações de vinhaça no solo (Tabela 2), o que pode indicar a saturação do solo com íons K^+.

Conclui-se que o gerenciamento da vinhaça está estritamente relacionado a sua completa caracterização físico-química, de forma a permitir que se escolham práticas cabíveis para seu tratamento, reuso e disposição visando a redução de passivos ambientais.

Em consequência da quantidade produzida e dos estudos que comprovam o fato da disposição final da vinhaça *in natura* gerar diversos impactos, torna-se evidente a necessidade de monitoramento e fiscalização se a intenção for manter um mínimo de sustentabilidade atrelada à prática. Desta maneira, a regulamentação do despejo de vinhaça, por normas e legislação que contenham parâmetros específicos, age como um atenuante para uma prática com enorme potencial poluidor.

3.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E POSSIBILIDADES TECNOLÓGICAS PARA O GERENCIAMENTO DA VINHAÇA

Até o final dos anos 1970, quando a prática foi proibida, volumes crescentes de vinhaça eram lançados nos mananciais superficiais das proximidades das usinas de açúcar e álcool. Os efeitos decorrentes são explícitos, pois a carga orgânica da vinhaça causa a proliferação de microrganismos que esgotam o oxigênio dissolvido na água, destruindo a flora e a fauna aquáticas e dificultando o aproveitamento dos mananciais contaminados, como possível fonte de abastecimento de água potável. Além disso, tal prática provoca mau cheiro e contribui para o agravamento de endemias como a malária, a amebíase e a esquistossomose.

Em 1978, preocupado com os efeitos poluidores da descarga de vinhaça nos cursos d’água, o Ministério do Interior instituiu a Portaria no. 323, proibindo seu lançamento direto ou indireto em qualquer tipo de recurso hídrico, com o objetivo de preservar o equilíbrio ecológico e o meio ambiente, em decorrência do aumento de destilarias promovidas pelo Proálcool. Tal legislação foi o marco inicial de outras em âmbito federal e estadual, que culminaram com o estabelecimento no Estado de São Paulo da Norma Técnica P4.231-CETESB. Após a proibição do lançamento de vinhaça em cursos d’água, a solução encontrada pela agroindústria canavieira foi a aplicação em áreas de sacrifício, método que gerava problemas no solo e

contaminação de águas subterrâneas devido às altas doses de resíduo aplicadas. Graças às análises de composição da vinhaça e aos estudos referentes à sua aplicação em doses controladas, foi verificado seu potencial como fertilizante, o que deu início ao mais usual método de destinação, no qual a vinhaça é utilizada na adubação e irrigação do solo: a fertirrigação.

A Tabela 3 apresenta a evolução da regulamentação da disposição da vinhaça ao longo tempo.

Tabela 3. Evolução da regulamentação da disposição da vinhaça (Adaptado de Hassuda,1989).

Legislação	**Descrição**
Portaria MINTER n° 323, de 29/11/1978	Proíbe o lançamento da vinhaça nos mananciais superficiais.
Portaria MINTER n° 323, de 03/11/1980	Proíbe o lançamento da vinhaça nos mananciais superficiais.
Resolução CONAMA n° 0002, de 05/06/1984	Determinação da realização de estudos e apresentação de projeto de resolução contendo normas para controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana.
Resolução CONAMA n° 0001, de 23/01/1986	Obrigatoriedade da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou qualquer ampliação efetuada nas já existentes.
Lei n° 6.134, de 02/06/1988, art. 5°, do Estado de São Paulo.	“Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas”.
Norma técnica P4.231 – CETESB, de dezembro de 2006	Estabelece critérios para a utilização da vinhaça em solos agrícolas, considerando-se as características químicas do solo, a composição química da vinhaça e a extração pela cultura de cana-de-açúcar, independentemente do tipo de solo. Estabelece ainda procedimentos para transporte, armazenamento e aplicação da vinhaça e as instruções para o Plano de Aplicação.

Hassuda (1989) ressalta que o Estado de São Paulo conta com legislação sobre a contaminação de aquíferos subterrâneos desde 1988 e que, até então, não havia na esfera federal nenhuma legislação a esse respeito. De fato, somente em

1999 foram concebidas medidas para proteção dos aquíferos subterrâneos (MMA 1999).

Com a perspectiva do aumento substancial da produção de vinhaça e tendo em vista o aumento do controle sobre a disposição do resíduo, surgem diversas iniciativas de busca de tecnologias para solucionar o problema. Neste sentido, a política ambiental, necessariamente via legislação ambiental, pode ter um papel ativo na seleção de possibilidades tecnológicas.

Apesar da variabilidade de potenciais impactos adversos, a disposição de vinhaça no solo ainda apresenta consequências atrativas que devem ser destacadas, como reciclagem de nutrientes e de água, além de redução no consumo de energia associado com a redução na produção de fertilizantes sintéticos. A respeito do consumo de água na lavoura de cana, aproximadamente 150m^3 de água são economizados por hectare em cada aplicação, o que corresponde à taxa de aplicação média de vinhaça (BNDES and CGEE, 2008; Silva et al., 2014). Adicionalmente à redução da poluição dos corpos hídricos superficiais, a fertirrigação apresentou-se benéfica à lavoura da cana-de-açúcar com aumento da produtividade, substituição parcial ou integral da adubação mineral e melhora nas condições físicas do solo (COPERSUCAR, 1989). Atualmente, devido à perspectiva do aumento da produção de álcool, independentemente das vantagens agronômicas decorrentes do uso da vinhaça na fertirrigação, está em discussão a sustentabilidade desta prática que em maiores escalas pode causar efeitos deletérios ao solo, às águas subterrâneas e à atmosfera.

Pesquisas direcionadas para o desenvolvimento de alternativas tecnológicas, visando a redução de áreas fertirrigadas, a recuperação da água e o aproveitamento energético da vinhaça (Van Haandel, 2005) estão sendo fomentadas pelas usinas e por agências de pesquisas governamentais brasileiras. De acordo com Pinto (1999) verificou-se que o lançamento da vinhaça tratada na lavoura é muito favorável, devido à superioridade, como fertilizante, em relação à vinhaça “in natura”: nitrogênio na forma mais disponível, pH na faixa de 6,5 a 7,0, e redução da matéria orgânica em 80%.

Devido ao alto conteúdo orgânico da vinhaça, a aplicação de métodos de tratamento envolvendo coagulação e floculação é economicamente inviável, baseada na alta demanda de produtos químicos e energia, assim como na necessidade de disposição de grandes volumes de lodo orgânico e inorgânico (rico

em metais) gerados no processo (Mohana et al., 2009). Ferreira et al. (2011) e Lutoslawski et al. (2011) relataram reduções de DQO e DBO de aproximadamente 80 e 90% respectivamente, pelo uso de processos aeróbios para o tratamento de amostras de vinhaça provenientes de diferentes mostos; também foi indicada redução de cor da vinhaça em torno de 99,2%.

Embora bons desempenhos na remoção de matéria orgânica e cor possam resultar do tratamento aeróbio da vinhaça, o alto crescimento específico dos microrganismos aeróbios (i.e. geração excessiva de lodo) em associação com a alta demanda por aeração também limitam sua aplicação direta em amostras de vinhaça bruta (Chernicharo, 1997; Wilkie et al., 2000; Mohana et al., 2009). É estimado que para 1 kg de DQO aplicada a reatores aeróbios seja gerado aproximadamente 0,6 kg de DQO em termos de biomassa microbiana (Chernicharo, 2007), o que pode representar produção anual de lodo de aproximadamente 85.000 toneladas a partir de reatores aeróbios em escala plena. Tais cálculos são baseados na geração teórica de lodo aeróbio a partir de vinhaça de caldo de cana-de-açúcar. (DQO de 30 $g.L^{-1}$, Wilkie et al., 2000) sob vazões diárias de 13000 $m^3.d^{-1}$ (Dias et al., 2011).

Para vinhaças mais concentradas, como às que provém de melaço, a geração de lodo poderia atingir valores maiores que 100.000 toneladas por ano. Portanto, a digestão aeróbia, assim como a coagulação/floculação, pode ser avaliada como opção para pós tratamento de vinhaça (Satyawali and Balakrishnan, 2008; Mohana et al., 2009; España-Gamboaet al., 2011), especialmente quando a digestão anaeróbia é utilizada como principal unidade de tratamento.

Apesar de considerar que a utilização da vinhaça e do bagaço excedente como fertilizantes na lavoura ou em outras finalidades, como a alimentação de animais, representa, de alguma forma, economia de energia, Van Haandel e Catunda (1994) colocam que o uso da digestão anaeróbia na geração de energia seria muito mais vantajoso, produzindo, de qualquer maneira, resíduos que poderiam ser reutilizados.

Além do ganho proveniente da utilização do biogás como combustível alternativo, seu uso pode também reduzir as emissões de gases estufa, pois evitaria a dispersão do metano, sendo que este tem um potencial poluidor 22 vezes maior que o gás carbônico na atmosfera. A partir dessas considerações, as usinas de cana-de-açúcar poderiam se beneficiar com a venda de créditos de carbono, o que

poderia ajudar na mitigação dos gastos com projetos envolvendo digestão anaeróbia (IPCC, 1997 *apud* Moraes, 2013, p.826).

A digestão anaeróbia de vinhaça tem despertado grande interesse entre pesquisadores do mundo todo devido aos sucessos já alcançados, ao interesse científico no aprimoramento do processo de degradação deste efluente industrial de alta carga orgânica e inorgânica, e finalmente, devido ao elevado potencial de produção de energia alternativa.

3.6 FUNDAMENTOS DO PROCESSO ANAERÓBIO E DEGRADAÇÃO DA VINHAÇA

O processo anaeróbio consiste basicamente na degradação da matéria orgânica em ausência de oxigênio, gerando gás metano e dióxido de carbono, além de outros produtos gasosos em menores proporções. A bioconversão efetiva depende da manutenção de populações microbianas diversificadas que formam uma associação sintrófica e compartilham complexos processos bioquímicos na degradação da matéria orgânica. Estudos mostram a existência de pelo menos nove mecanismos distintos que ocorrem sequencialmente ou em paralelo na degradação anaeróbia de substratos complexos. Para cada um destes mecanismos, há a necessidade de população microbiana específica adaptada às condições do meio, de forma a executar a sua parcela de trabalho no processo (Harper e Pohland, 1986).

Simplificadamente, a degradação anaeróbia é realizada por 2 etapas distintas, acidogênica e metanogênica. Na primeira etapa participam as bactérias acidogênicas que convertem a matéria orgânica a ácidos orgânicos de cadeia curta e hidrogênio e gás carbônico. Na segunda etapa as metanogênicas acetoclásticas convertem ácido acético a metano e as metanogênicas hidrogenotróficas produzem metano a partir de hidrogênio e gás carbono. O metano é o produto final mais importante do metabolismo de microrganismos anaeróbios. A produção de metano em um sistema anaeróbio é prioritariamente proveniente da conversão de acetato pelas metanogênicas acetoclásticas (60 a 70%) e fortemente dependente da conversão eficiente da matéria orgânica em acetato. As características termodinâmicas e metabólicas do processo anaeróbio, a baixa taxa de crescimento das metanogênicas e as condições ambientais restritas para seu desenvolvimento,

fazem com que a etapa metanogênica seja considerada limitante do processo anaeróbio.

As populações microbianas acidogênicas e metanogênicas são distintas em relação à fisiologia, à necessidade nutricional, à cinética de crescimento e à sensibilidade às características ambientais. O sucesso da digestão anaeróbia requer controle rigoroso das condições ambientais e os requisitos da população metanogênica devem ser privilegiados em sistemas de tratamento anaeróbios devido à maior sensibilidade às mudanças ambientais, devido às características físico-químicas desfavoráveis ao seu desenvolvimento.

A digestão anaeróbia pode converter uma porção significante (superior a 50%) da DQO em biogás, o qual pode ser usado como combustível para a unidade operacional. Além disso, a digestão anaeróbia tem por volta de 10% de produção de lodo e requerimentos nutricionais menores comparado ao tratamento aeróbio.

A formação microbiana do metano pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura de 0 a 90°C (Lettinga, 1996 *apud* Chernicharo, 1997, p. 61). Entretanto, existem duas faixas de temperatura ótimas para a produção de metano, a mesofílica (30 a 35°C) e a termofílica (50 a 55°C). Embora altas cargas orgânicas foram aplicadas em condições termofílicas, maiores índices de remoção de DQO foram observados em reatores mesofílicos. Tais eficiências foram obtidas com longos tempos de detenção hidráulica, o qual pode tornar um projeto envolvendo digestão anaeróbia espacial e economicamente inviável em termos de aplicação em escala industrial ou plena (Moraes et al., 2005). Como a temperatura da vinhaça atinge valores superiores a 80°C ao sair da coluna de destilação, deve ser adotado sistema de redução de temperatura anteriormente à vinhaça ser submetida à digestão anaeróbia mesofílica.

Valores de pH inferiores a 5,4 e a forte tendência a acidificação devido aos carboidratos remanescentes indicam que o sucesso da digestão anaeróbia da vinhaça está associado a um controle eficiente de pH e de alcalinidade. O tamponamento do meio na degradação anaeróbia da vinhaça é um importante fator para adequar o pH (entre 6,6 e 7,4) e neutralizar os ácidos formados no processo. Embora a digestão anaeróbia gere alcalinidade na conversão de ácidos voláteis intermediários com geração de cátion como produto final (bicarbonato de sódio ou bicarbonato da amônia), a adição de álcali é extremamente recomendada para a digestão anaeróbia com reatores submetidos à alta carga orgânica e com

consequente alta taxa de carboidratos (Chernicharo, 1997). Os produtos químicos utilizados para controle do pH que fornecem alcalinidade a bicarbonato diretamente podem ser NaOH, $NaHCO_3$ e NH_4HCO_3 e os que reagem com gás carbônico para produzir alcalinidade bicarbonato são CaO, $Ca(OH)_2$ e NH_3.

3.6.1 Nutrientes

A disponibilidade dos macronutrientes nitrogênio, fósforo e enxofre deve estar em concentrações teóricas mínimas apresentadas pela relação 350DQO:7N:1P:1S. A concentração de NH_4-N deve ser mantida em excesso para prevenir a redução da atividade da biomassa (Speece, 1996). Concentrações elevadas de nitrogênio e enxofre na digestão anaeróbia da vinhaça são problemas importantes caso as concentrações atinjam valores tóxicos com prejuízo à metanogênese.

Com a presença de sulfato muitos dos compostos intermediários formados nas fases de acidogênese e acetogênese passam a ser utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), provocando uma alteração da rota metabólica no digestor anaeróbio. Dessa forma, as BRS passam a competir com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas pelos substratos disponíveis. A importância dessa competição bacteriana é maior quando ocorre o aumento da concentração relativa de SO_4^{-2} em relação à concentração de DQO.

As concentrações de amônia livre acima de 150 $mg.L^{-1}$ são tóxicas às bactérias e o limite máximo de segurança para o íon amônio é de 3000 $mg.L^{-1}$. A toxicidade a sais inorgânicos pela população metanogênica está normalmente associada ao cátion do sal. Cálcio, magnésio e potássio são os íons em maiores concentrações na vinhaça e as concentrações fortemente inibidoras da metanogênese são de 8000, 3000 e 12000 $mg.L^{-1}$, respectivamente (McCarty, 1964). Compostos fenólicos também podem inibir a digestão anaeróbia da vinhaça (Jimenez et al., 2003). A toxicidade a compostos sulfurosos oxidados limita a utilização da digestão anaeróbia a determinados efluentes líquidos industriais. Entretanto, conhecimentos sobre as rotas de degradação da matéria orgânica na presença de sulfato adquiridos nas últimas décadas, possibilitam sua consideração como alternativa de tratamento (Barrera et al., 2014).

3.7 GERAÇÃO DE BIOGÁS E PRODUÇÃO DE ENERGIA

Em resumo, a digestão anaeróbia apresenta importantes vantagens em relação às outras tecnologias, principalmente no que diz respeito ao seu potencial de geração de energia a partir do biogás. Borzacconi et al. (1995) indicou que uma capacidade de geração de energia de 50 a 60%, sendo esta uma faixa que varia apenas entre potencial mínimo a médio, poderia ser obtida por meio da combustão do biogás em plantas industriais. A partir disto, 85 a 95% da matéria orgânica encontrada na vinhaça poderia ser convertida a metano sob condições operacionais ótimas (Pant and Adholeya, 2007; Wilkie, 2008).

A vinhaça, em condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento da metanogênese, é um substrato muito promissor para a produção de metano e energia. De acordo com Van Haandel (2005) reatores tratando vinhaça em escala plena, com carga orgânica aplicada de 20 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, apresentaram 80% de eficiência de remoção, o que corresponde a 400 kg DQO digerida por m^3 de álcool e com produção de 100 kg de metano por m^3 de álcool. Para uma eficiência de conversão em energia elétrica de 35 a 40% é esperada a geração de cerca de $500kwh.m^{-3}$ de álcool.

Supondo uma situação no Brasil na safra de 2009/2010, e considerando a conversão anaeróbia do volume total de vinhaça por etanol de cana-de-açúcar, a bioenergia potencialmente produzida por biogás alcançaria cerca de 7,5% ($6,9x10^6$MWh) de eletricidade gerada por meio da usina hidrelétrica de Itaipú, a maior unidade do país (Moraes et al., 2014). O retorno financeiro a partir desse cenário é atrativo também à indústria de etanol, já que ao menos US$ 17 a 30 bilhões de dólares poderiam ser anualmente economizados em destilarias de milho e cana-de-açúcar de larga escala, respectivamente (Fuess e Garcia, 2014).

De acordo com Morares et al. (2014), para uma usina de cana-de-açúcar que processa 2 milhões de toneladas por temporada, o potencial de geração de energia proveniente do biogás seria aproximadamente 18 MW por safra, considerando 60% de metano (v/v) no biogás e um baixo poder calorífico de 21.500 $kJ.m^{-3}$. A nível nacional, o potencial apresentado alcançaria aproximadamente 3.500MW por safra, caso toda vinhaça gerada no Brasil fosse biodigerida. Este valor corresponde a aproximadamente 1% de todo o suprimento energético de fontes renováveis brasileiro, o qual foi 120,2Mtep em 2012 (Balanço energético nacional, 2012),

incluindo energia hidráulica e eletricidade, biomassa de cana-de-açúcar, lenha, carvão vegetal, entre outras fontes renováveis. (Moraes et al., 2015)

Ainda segundo Morares et al. (2014), quando o biogás gerado por meio da digestão da vinhaça em uma única refinaria é aplicado para geração de energia elétrica em motores estacionários (38% de eficiência) e cogeração em caldeiras industriais (30% de eficiência), a energia gerada atingiria aproximadamente 27.000MWh (6.9 MW) e 22.000MWh (5.4 MW), respectivamente, por safra.

Da análise relacionada ao consumo energético, enquanto a aeração em reatores aeróbios requer aproximadamente 2 $kWh.kg^{-1}$DQO (Khanal, 2008; McCarty et al., 2011; Cheng et al., 2012), sendo que 2.6 a 2.8$kWh.kg^{-1}$DQO poderiam ser obtidos por biogás em destilarias produzindo etanol (Fuess and Garcia, 2014).

Independentemente da potencialidade desta prática, o uso da energia procedente do biogás ainda não é difundido no Brasil. A única estação de tratamento de vinhaça mencionada na literatura (Souza, et al., 1992) que produz biogás está localizado na Usina São Martinho, localizada no estado de São Paulo. A unidade de tratamento consistiu em um reator UASB de 5.000 m^3 operado em condições termofílicas; o biogás produzido foi aplicado na secagem da levedura utilizada no processo de fermentação. No entanto, a eficiência de tratamento foi tipicamente modesta, já que o principal intuito foi apenas a produção de biogás em volume adequado para secagem de levedura. Portanto, a melhoria do tratamento anaeróbio não tem sido um objetivo, e as principais dificuldades para a biodigestão anaeróbia da vinhaça não foram pesquisadas na usina em questão.

De acordo com Salomon e Lora (2009), os maiores obstáculos para o uso de biogás no Brasil são (i) o alto custo devido a investimentos necessários, (ii) financiamento insuficiente e ausência de pesquisa na área da digestão anaeróbia, (iii) a falta de um programa de biogás nacional, de financiamento específico, e de incentivos governamentais, (iv) as dificuldades enfrentadas pelas pequenas unidades de biogás em vender seus créditos de carbono , (v) a falta de informação e financiamento para os agricultores, (vi) a necessidade de definir a tecnologia de biodigestão para cada caso em separado, e (vii) a falta de estudos na literatura especializada para a seleção e avaliação de viabilidade econômica.

3.8 REATORES ANAERÓBIOS NO TRATAMENTO DE VINHAÇA

No Brasil a maioria da vinhaça é diretamente reciclada por meio da fertirrigação. Este cenário é adequadamente representado pela indústria de etanol no Estado de São Paulo, que concentra 55% das usinas de etanol brasileiras e onde apenas 8 das 165 destilarias empregam processos alternativos, como a digestão anaeróbia, para o gerenciamento da vinhaça (Cruz, 2011).

Os sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos, notadamente os UASB, passaram a ocupar uma posição de destaque, não só em nível mundial, mas principalmente no Brasil, face às favoráveis condições de temperatura. Essa trajetória de aceitação passou de um estágio de descrédito, até o início dos anos 80, para a fase atual de grande aceitação. Entretanto, esta aceitação ainda não está próxima da unanimidade em grande parte devido à falta de conhecimento, fato que leva à uma rejeição prematura de uma tecnologia já estabelecida. As diversas características favoráveis da tecnologia anaeróbia - baixa produção de sólidos; baixo consumo de energia; baixos custos de implantação e operação; tolerância a elevadas cargas orgânicas; e possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e baixos tempos de detenção hidráulica, conferem aos reatores anaeróbios um grande potencial para aplicação no tratamento de águas residuárias concentradas e diluídas (Chernicharo, 1997).

Pinto (1999) apresentou a tendência brasileira de desenvolvimento da degradação anaeróbia da vinhaça associada à utilização de metano, principalmente para uso como combustível, assim como dados positivos de experiências com reatores em escala piloto com eficiência de 95% de remoção de DQO e de implantação de reatores em escala plena em destilarias com eficiência de remoção de até 85% e com 70% de metano no biogás. As destilarias utilizavam o metano purificado, comprimido e armazenado para abastecimento de veículos utilizados na indústria. Entretanto, com a redução da crise do petróleo e com o ônus da alteração dos motores a álcool e a diesel para gás, o emprego da digestão anaeróbia da vinhaça foi desestimulado. Consequentemente, as destilarias interromperam o programa de uso do metano como combustível e a continuidade da implantação de reatores.

Pesquisas envolvendo a digestão anaeróbia da vinhaça foram desenvolvidas considerando diferentes configurações de reator, condições operacionais e matérias-

primas. Na Tabela 4 estão presentes trabalhos que contemplam a digestão da vinhaça abordando:

- Variação da matéria-prima de origem;
- Condições específicas de acondicionamento;
- Variações na forma como se desenvolve o crescimento da biomassa bacteriana em reatores: crescimento em suspensão, aderido e híbrido;
- Operação em diferentes condições de temperatura;
- Separação de fases em reatores distintos;
- Reatores em diferentes escalas.

Embora a digestão anaeróbia tenha grandes vantagens na degradação da vinhaça, características como elevada concentração de DQO levaram vários estudos a serem realizados com a vinhaça diluída e com elevado TDH (Gonzalez et al., 1998; Polanco et al., 2001) dificultando a exploração dos dados para aplicações práticas.

A utilização de reatores de filme fixo com filtro anaeróbio em escala de laboratório e em escala piloto no tratamento da vinhaça de beterraba sem diluição (DQO de 45 a 50 $g.L^{-1}$) apresentou reduzida eficiência de remoção de DQO de 42 a 47%, com TDH de 1,1 a 1,6 dias (Braun e Huss, 1982). Outra alternativa foi a utilização de reatores anaeróbios de leito fluidificado; neste caso, na degradação de vinhaça de beterraba diluída (Polanco et al., 2001), com COV 1,7 $gDQO.L^{-1}.dia^{-1}$, a unidade apresentou eficiência de remoção de DQO de 93%; quanto a utilização de vinhaça de cana-de-açúcar não diluída (Fernadez et al., 2008) apresentaram remoção de DQO superior a 80% que aumentou linearmente com o aumento da COV de 3 a 20 $gDQOL^{-1}.dia^{-1}$. MONTALVO, S. et al. (2010), com dois tipos diferentes de vinhaça de vinho, e variação de DQO afluente de 1 a 24 $g.L^{-1}$, obteve eficiência de remoção entre 80 e 85%, com produção máxima de 300mL de metano por grama de DQO adicionada.

Apesar de abordagem que incluía aplicação de COV de 84.2 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ a um reator de leito empacotado, FERRAZ Jr et al. (2014) alcançaram em seu estudo configuração adequada apenas em termos de produção de hidrogênio, com baixa remoção de DQO. Metano não foi observado no biogás, o que indicou supressão da

metanogênese em função do inóculo e das condições operacionais utilizados. A média de pH observada durante o período operacional (5,0) enfatiza a característica fermentativa do sistema, aplicada em geral para a produção de hidrogênio. Além disto, os autores optaram pelo acondicionamento do efluente com filtração, anteriormente à alimentação do reator, o que não permitiu notar os efeitos da presença de sólidos suspensos no processo anaeróbio, assim como no desempenho do reator relacionado à remoção destes.

Já Mota et al. (2013) obtiveram 96% de eficiência de remoção de DQO, porém com baixa carga aplicada (2.5g DQO $L^{-1}.d^{-1}$) e adoção de estratégia operacional de separação de fases em dois reatores: acidogênico e metanogênico.

Na Tabela 4 também estão detalhados trabalhos com reatores anaeróbios englobando parâmetros operacionais semelhantes aos da presente pesquisa: reatores UASB em escala piloto ou plena sob variação de cargas orgânicas visando resultados em termos de eficiência de remoção de matéria orgânica ou produção de metano.

Tabela 4. Levantamento de estudos da digestão anaeróbia da vinhaça segundo diferentes abordagens.

Autor	Estudo	Unidade experimental	Parâmetros aplicados	Resultados
Braun e Huss (1982)	Tratamento anaeróbio de vinhaça da produção de álcool de beterraba	Filtro anaeróbio V^A = 16 L e 500 L TO^B = 42ºC	- DQO = 45 a 50 $g.L^{-1}$ - STV = 50 a 55 g/L - COV= 30 a 50kgSTV.$m^{-3}.d^{-1}$ - TDH = 1,1-1,6 d	- εDQO^C = 42-47% - $\%CH_4{}^D$ = 62%
Polanco *et al*. (2001)	Tratamento anaeróbio da vinhaça de destilaria de açúcar de beterraba	Reator de leito fluidificado. V = de 1,5 L TO = 33±2ºC	- DQO=2,7 $g.L^{-1}$ (diluída) - COV = 1,7 gDQO.$L^{-1}.d^{-1}$	- εDQO = 93% - $\%CH_4$ = 80% - $\eta CH4^E$ = 0,36 $LCH_4.gDQO^{-1}{}_{removida}$
Fernández et al. (2008)	Influência da COV na degradação da vinhaça proveniente da produção de álcool de cana-de-açúcar	Reator de leito fluidificado V = 5,9 L e 1,65 L TO = 30±2ºC	- DQO=63 $g.L^{-1}$ - COV= 3 a 20 gDQO.$L^{-1}.d^{-1}$ - TDH=11 h	- εDQO > 80% - COV para os melhores resultados de 5 gDQO.$L^{-1}.d^{-1}$
MONTALVO, S. *et al.* (2010)	Efeito da carga de DQO na digestão anaeróbia de efluentes de destilaria de vinho	Dois reatores anaeróbios de leito fluidizado V = 6L TO = 35ºC	- DQO = 1 a 24 $g.L^{-1}$ - TDH = 1d	- ($R1^F$) εDQO = 80% CO>19 $g.L^{-1}$ 0,2-0,24 L $CH_4.g^{-1}$ DQO adicionada - ($R2^G$) εDQO = 85% com carga afluente acima de 20 $g.L^{-1}$ - ηCH4 = 0,28 $LCH_4.gDQO^{-1}{}_{removida}$
Djalma Nunes Ferraz Júnior et al. (2014)	Efeito da carga orgânica na produção de hidrogênio a partir de vinhaça de cana-de-açúcar em reator termofílico de leito empacotado	Reator anaeróbio de leito empacotado (polietileno de baixa densidade) V = 3,5 e 2,3L TO = 55ºC	- Vinhaça filtrada (3 µm), pH ajustado para 6,5. - DQO = 35,2 ±2,6 $g.L^{-1}$ - DBO = 16,7±1,1 $g.L^{-1}$ - TDH = 24, 16, 12,8h - COV = 36,2; 54,3; 72,4; 108,6 kg.$m^{-3}d^{-1}$	- COV 84.2 kg.COD $m^{-3}d^{-1}$ e TDH 10h foram determinados como configuração ideal em termos de produção de hidrogênio
Mota, V.T. et al. (2013)	Tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar: Avaliação da atividade biológica e desempenho da filtração	Reator UASB acidogênico V = 13,4L Reator UASB metanogênico com unidade micro filtrante V = 30,3L TO = 19-27ºC	- CO = 2.5g DQO $L^{-1}.d^{-1}$ - TAS = 4,4 L.$m^{-2}.h^{-1}$	- εDQO = 96.9±0,7%. - $\%CH_4$ = 60,1%-70,1%.

Gonzalez *et al*. (1998)	Granulação de lodo anaeróbio na degradação de vinhaça da produção de álcool de cana-de-açúcar	Reator UASB V = 16,5 L TO = 24-32ºC	- DQO = 3,7-3,8 $g.L^{-1}$ - COV = 2,3 a 7,1 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ - Alcalinidade/DQO = 1,06 - N/DQO = 0,018 - P/DQO = 0,0028	- εDQO = 78,8% (COV 7.1 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$) - ηCH4 máximo (COV 6 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$; εDQO de 91%) - Granulação obtida após 30 dias de adaptação
Brown *et al*. (2011)	Tratamento anaeróbio da vinhaça proveniente da produção de álcool de cana-de-açúcar	Reator UASB V = 20 L TO = n.d[H].	- DQO=1071-20748 $mg.L^{-1}$ - COV = 0,53 a 4,5 - $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, utilizando recirculação do efluente final (555%)	- εDQO=86-96%
UELLENDAHL, H. e AHRING, B.K. (2010)	Digestão anaeróbia como fase final de biorefinaria de etanol celulósico: Produção de biogás proveniente da fermentação do efluente	Reator UASB V = 770L TO = 38 e 53ºC	- Recirculação interna (V ascencional = 1m/h) - CO = 1-6kg $STV.m^{-3}.d^{-1}$	ηCH4 máximo para cada condição: - Termofílica (600L $CH4.kg^{-1}STV$) - Mesofílica (300L $CH4.kg^{-1}STV$)
Costa et al. (1986)	Utilização de efluentes de vinhaça a partir de reator anaeróbio	Reator UASB V = $11m^3$ TO = n.d.[F]	- DQO afluente = 15,2 $g.L^{-1}$ - TDH = 0,83d - COV máx = 27,6 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$	- εDQO= 76% - ηCH4 = 0,47 L $CH4gDQO^{-1}_{removida}$
Souza *et al.* (1992)	Digestão anaeróbia termofílica da vinhaça de cana-de-açúcar em reator UASB piloto	Reator UASB V =70 m^3 TO = 55-57ºC	- DQO afluente = 31,5 g.L-1 - TDH = 0,45d - COV máx = 26,5 $Kg.m^{-3}.d^{-1}$	- εDQO= 72% - ηCH4 = 0,42 L $CH4gDQO^{-1}_{removida}$

Notas: [A] V: volume; [B] TO: temperatura operacional; [C] εDQO: Eficiência de remoção de DQO; [D] $\%CH_4$: Porcentagem de metano no biogás; [E] ηCH4: Coeficiente de rendimento em termos de Metano; [F] R1: Reator 1; [G] R2: Reator 2; [H] n.d.: Dado não divulgado.

Pesquisas com reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo incluíram estudos da granulação do lodo. Gonzalez et al. (1998) estudaram a granulação de lodo no tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar em reator UASB em escala de laboratório. Foi verificado que utilizando vinhaça diluída (DQO de 3,75 $g.L^{-1}$), COV de 2,3 a 7,1 $g.L^{-1}.d^{-1}$ e as relações de alcalinidade/DQO de 1,01, N/DQO de 0,018, P/DQO de 0,0028 a granulação de lodo ocorreu após 30 dias de operação. Também se observou que as máximas produção de metano e remoção de DQO ocorreram com a aplicação de COV de 6 $gDQO.L^{-1}.d^{-1}$ com rendimento de metano de 0,33-0,391g metano/DQO removida. Por fim, após o período de granulação a alcalinidade/DQO foi reduzida a 0,4 sem prejuízo ao processo anaeróbio. Já Brown et al. (2011) destacaram a potencialidade da recirculação do efluente como estratégia para aumentar a eficiência do processo anaeróbio. Em reator UASB inoculado com lodo granulado foi obtida eficiência de remoção de DQO de 86 a 96%, para cargas orgânicas de 0,53 a 4,5 $kgDQO.m^{-3}.dia^{-1}$, com 555% de recirculação do efluente. Neste trabalho esperou-se demonstrar a influência do regime hidráulico na digestão anaeróbia. A recirculação do efluente não apenas em reator UASB, mas em digestores anaeróbios em geral, tem o propósito de aumentar a alcalinidade e a diluição do substrato no sistema, modificar o tipo de fluxo, promover o crescimento microbiano, reduzir os caminhos preferenciais e diminuir a variação da carga orgânica.

UELLENDAHL, H. e AHRING, B.K. (2010) compararam a eficiência de reator operado sob diferentes condições de temperatura. Para cargas aplicadas entre 1 e 4 Kg $STV.m^{-3}.d^{-1}$) as produções máximas de metano foram 600L $CH_4.kg^{-1}$STV e 300L $CH_4.kg^{-1}$STV, respectivamente para as condições termofílica e mesofílica. Entretanto, para cargas maiores que 5 Kg $STV.m^{-3}.d^{-1}$ os rendimentos em termos de metano por DQO aplicada foram maiores sob condição mesofílica.

Costa et al. (1986) apesar de reportar a operação de um reator com volume de 11 m^3, além de resultados em termo de remoção de DQO e rendimento em metano, apenas divulgou cargas máxima e média aplicadas à unidade experimental, respectivamente de 27,6 $Kg.m^{-3}.d^{-1}$ (TDH de 14 horas) e 18,3 $Kg.m^{-3}.d^{-1}$ (TDH de 20 horas). A ausência da descrição sobre especificações e possíveis problemas operacionais limita a utilização dos dados apresentados em novas pesquisas.

Souza et al. (1992) abordaram tanto a escala plena do reator, como parâmetros com potencial para subsídio de novos trabalhos, contemplando a

digestão da vinhaça de cana-de-açúcar com reatores UASB submetidos a altas cargas. Entretanto, estratégias específicas na pesquisa limitam a utilização dos dados gerados em trabalhos gerais, com destaque para o emprego da condição termofílica ao reator. Ademais, o trabalho englobou apenas análises de eficiência na remoção de parâmetros (DQO, sólidos, Nitrogênio, Fósforo, Enxofre e Potássio) e atividade metanogênica específica. Não foram divulgados o efeito da variação de carga, ou se foi desenvolvido um planejamento para o acréscimo da vazão afluente ao reator, o que não esclarece o fato do reator não ter apresentado indícios de sobrecarga orgânica em carga de projeto (25 a 30 $Kg.m^{-3}.d^{-1}$). Em contrapartida, em cargas nas quais reatores mesofílicos atingiram bons resultados (15 $Kg.m^{-3}.d^{-1}$), este não foi eficiente. A operação com variação de carga se mostra como o maior desafio em um projeto experimental.

Nota-se a partir dos trabalhos revisados grande variabilidade nos parâmetros abordados em termos do tipo e no acondicionamento da vinhaça utilizada, nas características do reator em função da forma como a biomassa se desenvolve, nas condições operacionais de temperatura, na possibilidade de separação de fases e em especial, nas diferentes escalas abordadas. A maioria dos estudos foi realizada em escala de bancada e não tiveram a intenção de fornecer conclusões sobre o tratamento anaeróbio de vinhaça em termos de: configurações de reator e condições operacionais.

A maioria dos dados disponíveis referentes a métodos para tratamento de vinhaça se referem a sistemas em escala de bancada, portanto atenção especial deve ser dada a unidades em escalas piloto e plena, a fim de investigar o potencial real de aplicação das diversas tecnologias para o processamento de vinhaça (Fuess e Garcia, 2014). Segundo Moraes (2015), embora a digestão anaeróbia se mostre como uma tecnologia promissora, existem desafios para sua aplicação em escala plena em refinarias. As barreiras podem ser divididas em quatro principais razões:

- Viabilidade atual da fertirrigação;
- Predominância de abordagens empíricas nos estudos fundamentais envolvendo digestão anaeróbia da vinhaça;
- Resultados não satisfatórios nos limitados casos de operação de reatores anaeróbios em escala plena;
- Não valorização do biogás como fonte de energia alternativa.

3.9 INFLUÊNCIA DA CARGA ORGÂNICA NO CONTROLE DE REATORES UASB

A diferenciação entre sistemas anaeróbios e a escolha do parâmetro para controle do processo são baseadas nas características do substrato utilizado. Em situações nas quais reatores são alimentados com substrato diluído, a carga hidráulica gera problemas operacionais, e nos casos em que reatores são alimentados com substrato concentrado, a carga orgânica se torna o parâmetro responsável por tais problemas (van Haandel e Lettinga, 1994).

O tratamento de efluentes com alta concentração de matéria orgânica resulta em variações nas estratégias de controle e operação, pois além da influência da taxa hidráulica, o sistema biológico está sujeito a modificações metabólicas provenientes do valor absoluto da carga orgânica aplicada. Águas residuárias solúveis com alta altas cargas orgânicas não requerem hidrólise para sua digestão, portanto a metanogênese torna-se a via limitante na cinética do processo e o potencial para a formação não controlada de ácidos e consequente perturbação do processo é particularmente alta (Harper e Pohland, 1986). Ainda segundo os autores, variações nas cargas orgânicas aplicadas a sistemas anaeróbios podem causar acumulação de hidrogênio no reator, particularmente para águas residuárias solúveis com elevada concentração de cargas orgânicas. Hidrogênio em pressões parciais acima de 10^{-4} atm gera acumulação de ácidos propiônico e butírico e inibem sua oxidação por bactérias acetogênicas produtoras de H_2 obrigatórias, o que tende o reator a um estado de sobrecarga.

Os ácidos graxos voláteis (AGV) são ácidos orgânicos de cadeia curta, de baixo peso molecular, de elevado caráter hidrofílico, e que apresentam valores de pKa que variam de 3,75 a 4,87. Os AGV que contém de 1 a 5 carbonos são comumente denominados ácidos fórmico (C1), acético (C2), propiônico (C3), butírico (C4), isobutírico (C4), valérico (C5) e isovalérico (C5), e apresentam-se predominantemente dissociados em meios cujos valores de pH sejam maiores que os respectivos valores de pKa. Os AGV são os principais intermediários da digestão anaeróbia de compostos orgânicos presentes em resíduos e efluentes. Como em condições anaeróbias os microrganismos não dispõem de um aceptor final de elétrons (tal qual o oxigênio nos processos aeróbios), o substrato orgânico é ao mesmo tempo utilizado como aceptor e doador de elétrons, ou seja, uma parte do

composto orgânico poluente é oxidada enquanto outra parte é reduzida, no processo conhecido como fermentação.

Em um reator estável, operado sob condições ótimas de crescimento microbiano e na ausência de fatores de estresse, as etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica ocorrem em equilíbrio, de forma a haver uma equalização nas taxas de produção e consumo dos AGV. Contudo, mudanças de condições ambientais (temperatura, ausência temporária de nutrientes, presença temporária de compostos tóxicos) e operacionais (choques de carga orgânica ou hidráulica) podem resultar no acúmulo de AGV devido a limitações cinéticas ou termodinâmicas (Aquino & Chernicharo, 2005). Dessa forma é importante monitorar a concentração de AGV nos reatores anaeróbios como forma de prevenir problemas operacionais e/ou subsidiar ações corretivas em sistemas desbalanceados. Além disso, a especiação dos AGV, ou seja, a determinação da concentração individual de cada ácido é importante para diagnosticar o grupo de microrganismos mais afetado pelas condições adversas.

Entre os AGV potencialmente formados em reatores anaeróbios, os ácidos fórmico, acético e propiônico merecem destaque. O ácido acético é o mais importante AGV uma vez que é precursor direto dos microrganismos metanogênicos acetoclásticos, que contribuem com cerca de 70% do metano produzido biologicamente. O ácido propiônico é outro intermediário comum do metabolismo de açúcares, proteínas, ácidos orgânicos de cadeia longa e compostos orgânicos mais complexos, podendo responder por até 20% do fluxo de elétrons canalizado para a produção de metano (Speece, 1996). Baixas concentrações de propionato são indicativas de um bom funcionamento do processo anaeróbio, ao passo que o acúmulo de tal intermediário normalmente reflete um desequilíbrio entre as etapas metabólicas que governam a digestão anaeróbia.

Outro aspecto importante relacionado à presença de AGV em efluentes anaeróbios e anóxicos é que eles contribuem diretamente para a demanda química de oxigênio (DQO), de forma que o aumento da eficiência da digestão anaeróbia passa pela degradação e redução da concentração de tais metabólitos. Sendo assim, o monitoramento da concentração individualizada dos AGV em sistemas anaeróbios é importante para avaliar se a DQO residual é causada pelo acúmulo de tais compostos (MESQUITA et al., 2010), o que refletiria uma condição de estresse devido à recalcitrância de compostos presentes no afluente ou a produtos

microbianos gerados durante o tratamento. Segundo Ábalos et al. (2000), a presença de AGV em sistemas de tratamento de efluentes contribui ainda para a geração de odor desagradável, juntamente com aminas e substâncias sulfurosas. Além disso, a remoção biológica de fósforo e nitrogênio em sistemas de lodos ativados também pode envolver a participação dos AGV, o que justifica o crescente interesse na determinação correta de tais compostos intermediários (RANDALL et al., 1997; Eilersen et al., 1995).

A acumulação de AGVs, principalmente acetato, propionato e butirato, pode ocorrer em sistemas de tratamento em escala plena como resultado da não observação das condições ideais de crescimento ou de limitações cinéticas e termodinâmicas. É importante salientar que a presença de AGVs no efluente reflete uma condição de instabilidade, ao invés de uma deficiência inerente da tecnologia anaeróbia. A acumulação de acetato, propionato e butirato não deve ser encarada como inevitável, mas sim como um sintoma de que uma ou mais etapas do consórcio anaeróbio está sendo prejudicada (Aquino & Chernicharo, 2005).

A relação entre parâmetros de monitoramento e desbalanceamento do processo anaeróbio é imprescindível para que se consiga um controle adequado de reatores UASB operados em situações de: variação de carga orgânica, aplicação de altas cargas, alimentação com substrato de alta concentração e necessidade de suplementação de álcali no afluente de alimentação. Fica explícita a importância da definição de parâmetros específicos, assim como os ácidos voláteis, e como estes devem ser relacionados, para o correto controle do processo anaeróbio sujeito à sobrecarga orgânica.

O levantamento bibliográfico realizado permitiu verificar o desempenho do processo anaeróbio na degradação da vinhaça com ênfase em reatores UASB, indicando a potencialidade da digestão anaeróbia para degradação da vinhaça neste tipo de unidade de tratamento. Entretanto, faltam na literatura científica trabalhos que investiguem a digestão anaeróbia da vinhaça contemplando estudos para o desenvolvimento de reatores em escala plena, como a avaliação de taxas hidráulicas e orgânicas aplicadas, juntamente à análise da produção de biogás e do potencial energético da água residuária digerida.

4 Material e Métodos

4.1 UNIDADE EXPERIMENTAL

O sistema de tratamento era composto por um reator UASB construído em tubos de PVC, com volume útil de 130L e 4m de altura, sendo 60L (altura de 2m) destinados à zona de reação. Este possuía diâmetros externo e interno de respectivamente 20cm e 19,5cm para o corpo do reator e 10cm e 9,5cm para o braço lateral que compunha o separador gás-sólido-líquido modificado, dispositivo que definia a área de separação do reator, como descrito por (Cavalcanti, 2003; Leitão, 2004).

O dispositivo para sedimentação descrito foi implementado em um tubo anexo ao corpo do reator. Seu funcionamento, análogo a um decantador convencional, dependia da inclinação da parede inferior, confeccionada com 47º de inclinação, o que permitiu às partículas sólidas, condição para que retornassem à zona de reação. De acordo com Malina e Pohland (1992), a base do compartimento de sedimentação de um reator UASB convencional deve ser posicionada entre 45 e 60º para proporcionar condições de retorno dos sólidos à manta e prevenir a “lavagem” destes. A Figura 2 mostra os desenhos dimensionais em vista longitudinal e corte do reator em escala piloto, juntamente ao fluxograma de processo da unidade experimental.

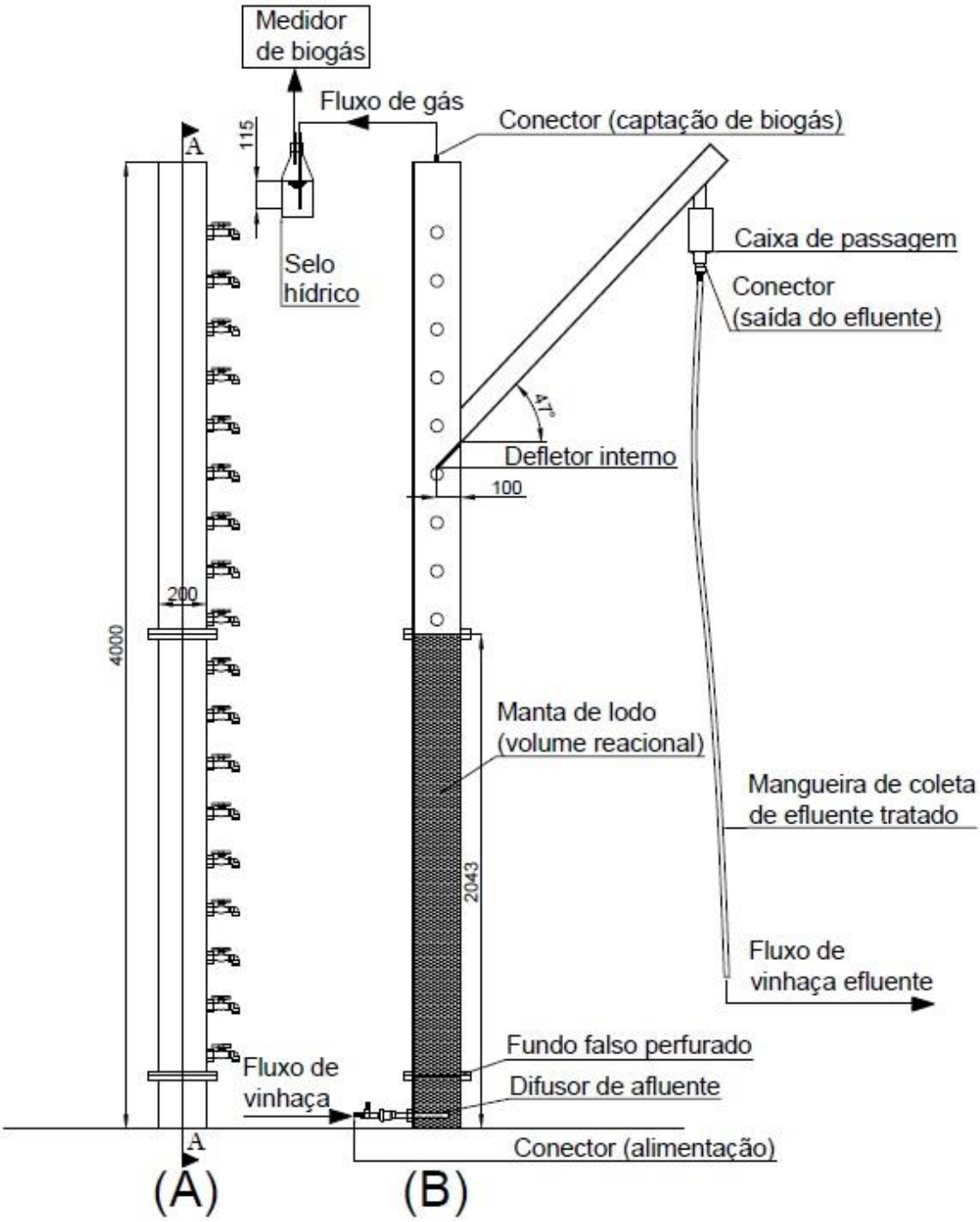


Figura 2. Desenho dimensional do reator anaeróbio (medidas em milímetros): (a) vista longitudinal e (b) vista longitudinal (Corte AA).

Duas estruturas internas compuseram o projeto do reator e apresentam funções específicas no processo de tratamento. De forma a promover melhor contato entre biomassa e substrato, assim como evitar o desenvolvimento de zonas mortas na mistura presente no reator, foi instalada estrutura de entrada para difusão do afluente de alimentação (Figura 3A). Para se conseguir uma boa eficiência em

reatores UASB, é essencial que haja distribuição equitativa do substrato afluente na parte inferior da unidade, a fim de obter maior proveito da biomassa presente no reator pela prevenção da formação de caminhos preferenciais no leito de lodo (Chernicharo, 1997).

Por fim, para a composição do sistema separador de gás e sólidos, foi instalado um defletor anterior à entrada do dispositivo de sedimentação anexo ao corpo do reator (Figura 3B), de forma a permitir a separação do biogás e propiciar que apenas líquido e sólidos atingissem o local.

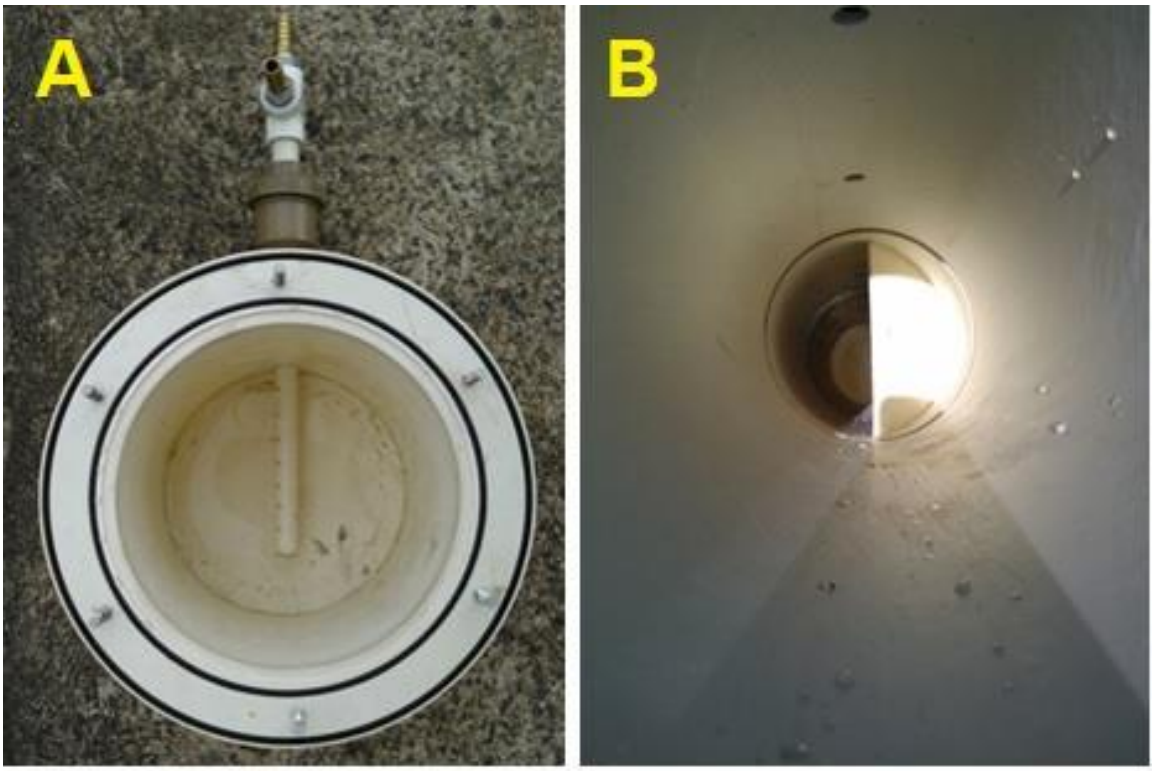


Figura 3. Fotos da montagem do reator e de suas estruturas internas: (A) dispositivo para difusão de efluente; (B) Visão interna do corpo do reator, Defletor localizado abaixo do decantador.

A unidade contou com bomba dosadora para alimentação, tanque de armazenamento de vinhaça resfriada, e 18 pontos para coleta de amostra da mistura ao longo da altura do reator. A Figura 4 representa uma imagem do sistema experimental durante o período operacional.

Figura 4. Fotografia da instalação experimental. (A) Reator utilizado na pesquisa.

As bombas utilizadas foram os modelos Grundfos DDC e DDA (Figura 5), com controle digital e motor sequencial com velocidade variável. Estas contam com ampla faixa de tensão e frequência para funcionamento (110-220v; 50-60 hz), além de microprocessador para controle do pulso, mesmo com vazão imprimida ou alta viscosidade do líquido. O mecanismo de funcionamento da bomba provém de pulsos

com potência máxima, com variação apenas no intervalo entre cada um, o que assegura maior precisão, sucção e escorva.

Os modelos DDC e DDA respectivamente possuem vazões máximas de 10 e 30 $L.h^{-1}$, e a utilização de ambos os modelos durante a operação do sistema se deu por conta da necessidade de aprimoramento do procedimento de alimentação dos reatores, conforme a demanda de vazão tornou-se maior. A capacidade de purga automática do modelo DDA corroborou a mudança do material.

Figura 5. Bombas dosadoras para alimentação.

Para captação e medição do volume de gás produzido a unidade experimental contava com um sistema de acondicionamento do biogás, ilustrado na Figura 6. A sequência de operações neste sistema pode ser descrita por: captação (i), selo hídrico (ii), distribuição (iii) e medição do volume do biogás (iv). O sistema de mangueiras foi composto por tubos de silicone e pvc com malha de nylon.

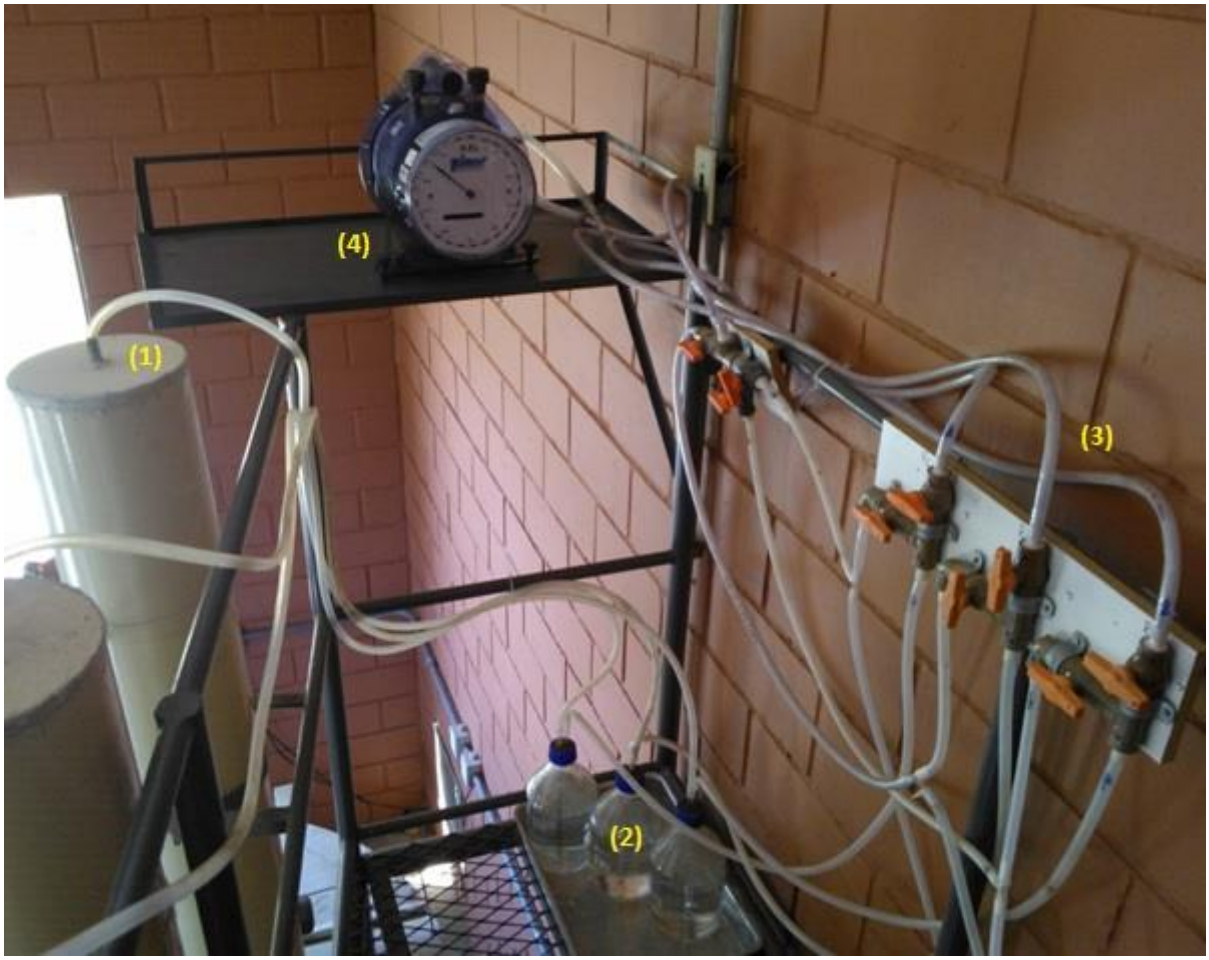


Figura 6. Fotografia do sistema de captação de gás. (1) conector com mangueira para captação do biogás; (2) Selo hídrico; (3) Válvulas para distribuição e exaustão do biogás; (4) Medidor de vazão de gás.

4.2 INÓCULO

O reator em escala piloto foi inoculado com lodo granular coletado de um reator UASB de 1260 m^3, instalado no abatedouro de frango “Abatedouro ideal Ltda”, localizado na cidade de Pereiras-SP. A unidade foi preenchida com lodo anaeróbio até metade de sua altura útil (60L), sendo o volume restante completado com água proveniente da rede municipal.

4.3 ÁGUA RESIDUÁRIA: VINHAÇA

A água residuária utilizada nos ensaios experimentais correspondeu inicialmente à vinhaça de cana-de-açúcar coletada diretamente da saída da coluna de destilação na Usina São Martinho, unidade produtora de açúcar e etanol,

localizada no Município de Pradópolis, São Paulo, durante o período de agosto a dezembro de 2013. Entretanto, para manutenção da operação do projeto no período de entressafra, efetuou-se a coleta de vinhaça concentrada (concentração de 1:10) na Usina Rio Pardo, localizada em Cerqueira César–SP. O procedimento de utilização da vinhaça para a operação incluía sequencialmente: peneiramento para retirada de sólidos grosseiros e diluição em 10 vezes para atingir a DQO de 20 $g.L^{-1}$.

4.3.1 Tamponamento da água residuária

Adotou-se a dosagem de 1g $NaHCO_3.g^{-1}$ $DQO_{Afluente}$ para a manutenção do pH efluente próximo a 8 no início da operação do sistema. A correção de pH e manutenção da alcalinidade no líquido de mistura foi realizada para manter as condições de equilíbrio osmótico nas células dos microrganismos participantes do processo, até o estabelecimento dos processos envolvidos na degradação anaeróbia de carboidratos. O valor utilizado decresceu até o 68º dia de operação, sendo posteriormente mantida dosagem fixa de 0,125g $NaHCO_3.g^{-1}$ $DQO_{Afluente.}$ Na Tabela 5 estão apresentados os dados referentes à aplicação de álcali no período operacional.

Tabela 5. Monitoramento do consumo de álcali.

Dias de operação	**Dosagem**	
d	**gNaHCO3.g^{-1}DQO**	**gNaHCO3.L^{-1}vinhaça**
1 a 33	1	20
34 a 36	0,75	15
37 a 54	0,5	10
55 a 68	0,25	5
69 a 111	0,125	2,5
112 a 132	0,1	2
133 a 300	0,125	2,5

De acordo com as vazões diárias utilizadas, calculou-se que o consumo total de bicarbonato de sódio no período operacional foi de 9691g. Caso a dosagem dos 33 primeiros dias de operação fosse mantida, o consumo seria de 60894g. Nota-se uma economia de 84% na quantidade de álcali utilizada no experimento. A variação temporal do consumo de álcali está demonstrada na Figura 7.

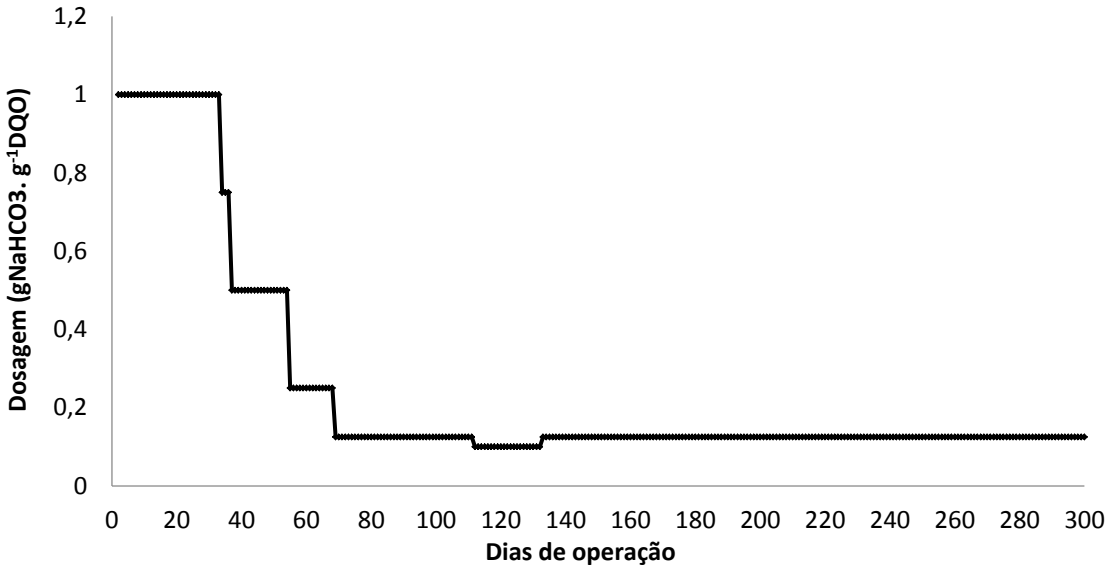


Figura 7. Variação temporal do consumo de álcali no período operacional.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Condição operacional de temperatura

O reator foi operado em temperatura ambiente, e segundo as condições locais definiu-se que o crescimento microbiano ocorreu em faixa mesófila de temperatura. Apesar do nível ótimo de temperatura associado à digestão anaeróbia para faixa mesófila ser de 30 a 35ºC (CHERNICHARO, 1997), a pesquisa oi desenvolvida com valor médio de 21,2±3ºC. A operação do reator sem dispositivos para manutenção de temperatura fixa teve como intuito reproduzir as condições reais de temperatura ambiente nos possíveis locais de instalação do sistema. A proximidade dos métodos adotados com os adotados em procedimentos operacionais para unidades em escala plena visou comprovar a robustez do reator em relação a parâmetros ambientais.

Na Figura 8 estão apresentados os valores diários de temperatura máxima, mínima e média compensada; os dados foram extraídos do banco de dados meteorológicos referentes a séries históricas da rede de estação do INMET (2014) para a cidade de São Carlos-SP. Para o cálculo da temperatura média compensada foi utilizada a equação 1, segundo o método adotado pelo INMET:

$$TMC, kij = \frac{(Tmax,kij + Tmin,kij + T12,kij + 2T24,kij)}{5} \quad \text{(Eq.1)}$$

Na qual:

K, i, j = Dia, mês e ano respectivamente.

Tmax = temperatura diária máxima do ar (**ºC**);

Tmin – temperatura diária mínima do ar (**ºC**);

T12h – temperatura do ar medida às doze horas, em UTC (**ºC**);

T24h – temperatura do ar medida às vinte e quatro horas, em UTC (**ºC**).

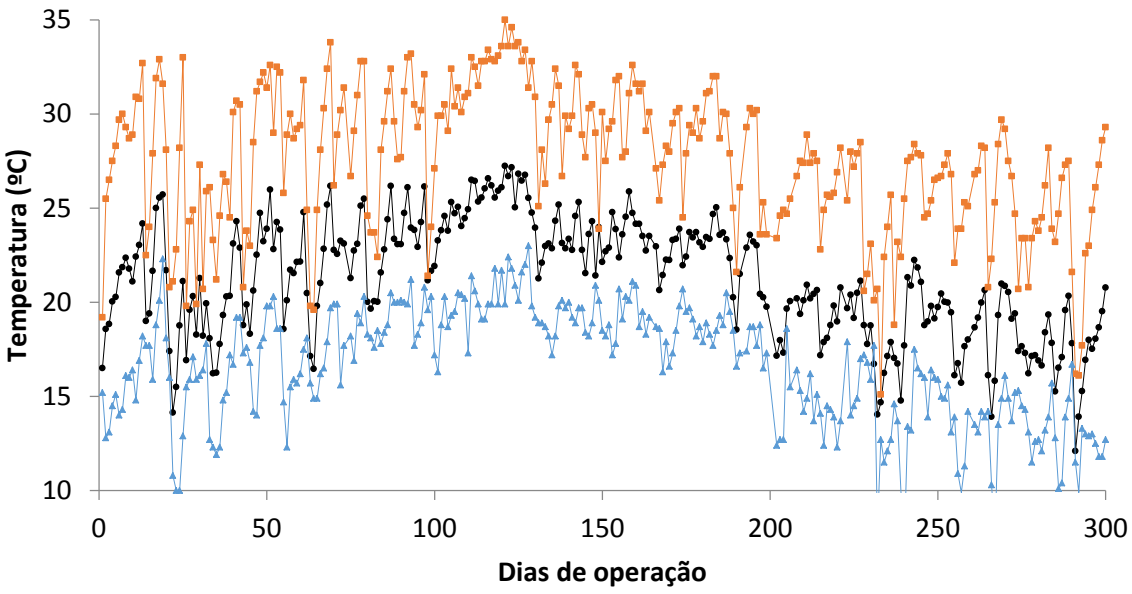


Figura 8. Variação temporal da temperatura compensada média compensada média diária. ■ Temperatura máxima; ● Temperatura compensada média; ▲ Temperatura mínima.

4.4.2 Etapas experimentais

O planejamento experimental do presente trabalho foi composto por 3 etapas: implementação do projeto, levantamento de dados e operação concomitante a procedimentos analíticos.

4.4.2.1 Etapa 1. Implementação do projeto:

- Montagem das instalações experimentais:

- Testes para verificação da estanqueidade das unidades;
- Testes de funcionamento das bombas dosadoras.

Visando avaliar a estanqueidade do reator UASB construído em PVC, foi efetuado o enchimento deste com água da rede de abastecimento municipal para a verificação de todos os pontos com conexões de tubos e torneiras na estrutura do reator. A calibração das bombas dosadoras foi efetuada com estas conectadas ao reator, para que a perda de carga total (coluna d'água e material) fosse contemplada.

4.4.2.2 Etapa 2. Levantamento de dados:

- Caracterização físico-química da vinhaça e inóculo;
- Avaliação da concentração de álcali para alimentação do sistema;
- Inoculação do reator UASB com biomassa granulada;
- Partida do reator de forma gradual em relação às cargas orgânicas aplicadas.

A vinhaça foi caracterizada em função de suas principais características: Sólidos (totais, suspensos, dissolvidos e sedimentáveis), DBO, DQO, nitrogênio (orgânico, amoniacal, nitrito, nitrato), fosfato total, óleos e graxas, metais, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, fenóis, potássio, sódio, sulfatos e sulfetos.

4.4.2.3 Etapa 3. Operação:

- Variação da COV imposta ao reator;
- Acompanhamento do desempenho do reator por meio de análises físico-químicas visando manutenção da estabilidade do processo anaeróbio.

4.5 PROCEDIMENTO OPERACIONAL DO REATOR

A operação do reator foi desenvolvida sem recirculação de efluente e de acordo com a Tabela 6, na qual a cada novo estágio a vazão aplicada era acrescida

de 20% do valor anterior. Estão apresentadas cargas hidráulicas e orgânicas aplicadas, assim como a concentração da vinhaça de referência para o desenvolvimento da metodologia do projeto. De acordo com a caracterização do lodo anaeróbio utilizado na pesquisa, adotou-se o valor de 42 $g.L^{-1}$ como concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) para o cálculo da carga orgânica aplicada ao lodo (COAL). De acordo com o volume de lodo na área de reação, a quantidade em massa de SSV foi estimada em 2520g.

Tabela 6. Parâmetros operacionais aplicados à unidade experimental*.

Fases	Duração (dias de operação)	Q ($L.dia^{-1}$)	COV ($Kg\ DQO.m^{-3}.dia^{-1}$)	COAL ($g\ DQO.\ gSSV.dia^{-1}$)	TDH (d)	Va ($m.h^{-1}$)
1	0-9	1,8	0,60	0,014	72,47	0,003
2	10-20	2,2	0,73	0,017	59,29	0,003
3	21-27	2,6	0,87	0,021	50,17	0,004
4	28-34	3,1	1,03	0,025	42,08	0,004
5	35-41	3,7	1,23	0,029	35,26	0,005
6	42-76	4,5	1,50	0,036	28,99	0,006
7	77-83	5,4	1,80	0,043	24,16	0,008
8	84-92	6,4	2,13	0,051	20,38	0,009
9	93-112	7,7	2,57	0,061	16,94	0,011
10	113-119	9,3	3,10	0,074	14,03	0,013
11	120-126	11,1	3,70	0,088	11,75	0,015
12	127-149	13,4	4,47	0,106	9,73	0,019
13	150-189	16	5,33	0,127	8,15	0,022
14	190-238	19,3	6,43	0,153	6,76	0,027
15	239-240	23,1	7,70	0,183	5,65	0,032

* COV: Carga orgânica volumétrica; COAL: Carga orgânica aplicada ao lodo; TDH: Tempo de detenção hidráulica; Va: Velocidade ascensional.

A escolha da utilização de concentração fixa em $20g.L^{-1}$ para a vinhaça afluente ao reator se baseou nos menores valores produzidos em destilarias (produção de álcool pela fermentação de caldo de cana-de-açúcar de forma direta), mantendo assim a presente pesquisa condizente com condições reais de operação de reatores anaeróbios. Costa et al. (1986) cita as variações na composição da vinhaça, e segundo seu trabalho os menores valores de DQO variam entre 15 e 33 $g.L^{-1}$ (vinhaça resultante do caldo). Um ponto importante do presente trabalho é a demonstração da possibilidade de se operar reatores anaeróbios alimentados com vinhaça concentrada, ou *in natura*.

A velocidade ascensional (Va) é um dos principais fatores que afetam a eficiência de remoção de matéria orgânica e, principalmente, sólidos em suspensão de reatores UASB (Lettinga e Hulshoff Poll, 1991). A velocidade superficial máxima no reator depende do tipo de lodo presente e das cargas aplicadas. Para reatores com lodo tipo floculento e com cargas orgânicas aplicadas entre 5 e 6 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, as velocidades superficiais médias devem ser da ordem de 0,5 a 0,7 $m.h^{-1}$, com tolerância a picos temporários de até 1,5 a 2 $m.h^{-1}$. Para reatores operando com lodo tipo granular, as velocidades superficiais podem ser significativamente maiores (Chernicharo, 1997). Referente ao projeto de reatores, para águas residuárias diluídas, a velocidade permitida e a altura do reator determinam seu volume útil. Para reatores alimentados com afluente de alta concentração a COV determina o volume de projeto. A partir disso, o projeto do presente reator foi desenvolvido tomando-se por base a carga aplicada, já que a variação da velocidade ascencional imposta, de acordo com a tabela anterior, contemplou valores reduzidos.

A operação do reator UASB em escala piloto foi baseada em um procedimento de partida para reatores anaeróbios, com escalonamento da vazão de alimentação para disponibilizar tempo de adaptação à biomassa ao acréscimo de carga orgânica. O aumento da vazão e de cargas orgânicas aplicadas ocorreu quando o reator encontrava-se em estado estacionário dinâmico. As mudanças de fase (Tabela 6) estiveram vinculadas a manutenção de variação menor que 10% para os parâmetros: DQO, carga de ácidos orgânicos voláteis efluente e porcentagem de metano no biogás.

O controle operacional de reatores anaeróbios (alimentados com substrato com alta concentração de matéria orgânica e sólidos) usualmente depende do monitoramento de parâmetros como pH, e para controle mais preciso do processo

se faz uso do monitoramento por alcalinidade. Entretanto, no presente estudo foi comprovado que o monitoramento do processo por meio da concentração de ácidos específicos também fornece resposta precisa da biomassa anaeróbia às sobrecargas orgânicas. O parâmetro de controle abordado foi a razão entre as concentrações de ácido propiônico e ácido ácetico. A variação expressiva dos valores de concentração destes dois ácidos conforme condições instáveis, proporcionadas aos microrganismos anaeróbios, permitiu que os períodos de sobrecarga orgânica fossem explicitados por resultados numéricos adimensionais.

Na Figura 9 é possível visualizar a síntese das condições operacionais em um fluxograma que aborda os fatores que influenciaram o procedimento experimental.

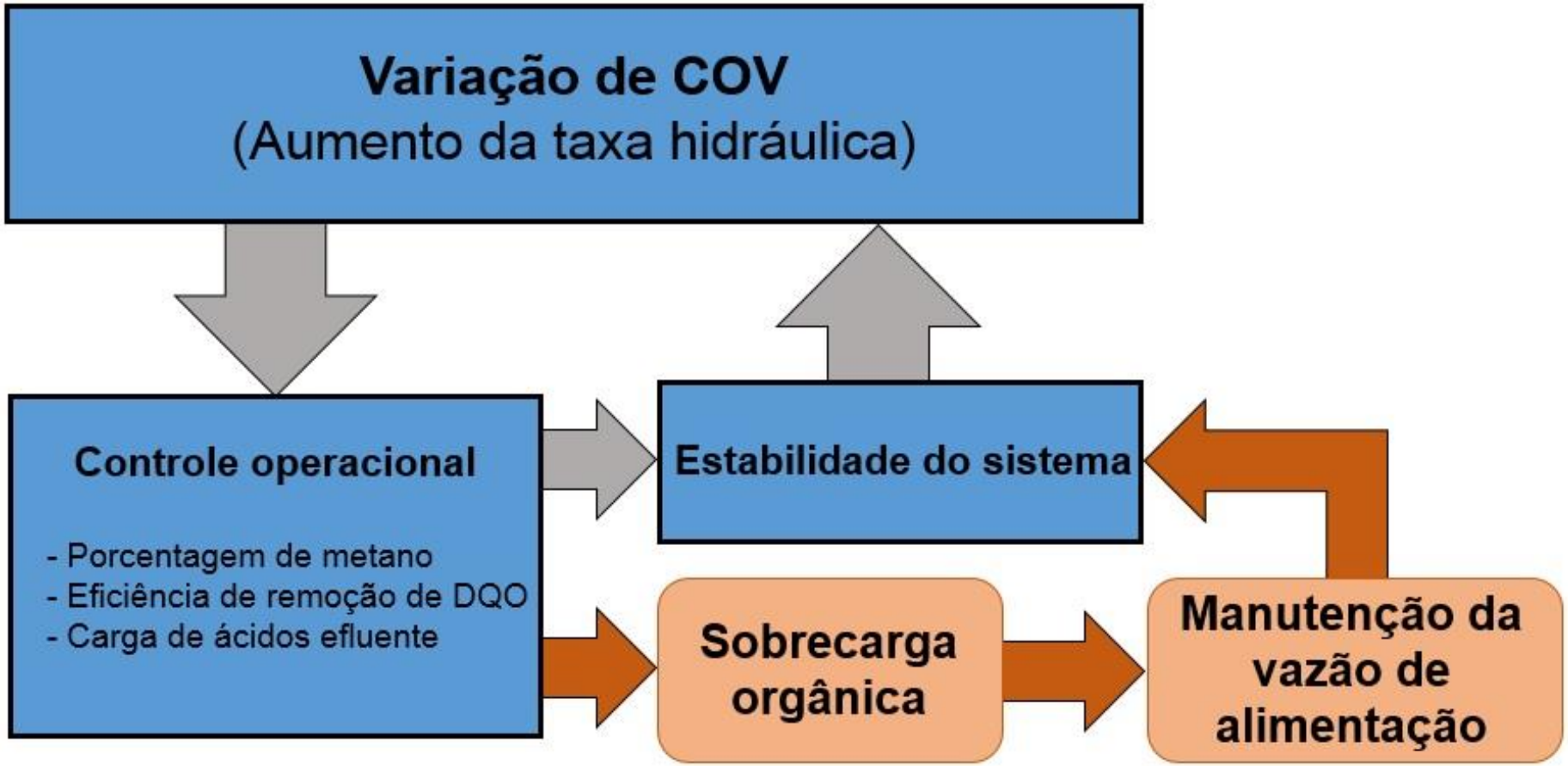


Figura 9. Fluxograma: condições do procedimento experimental.

4.6 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA MONITORAMENTO DO REATOR

4.6.1 Medição do volume de biogás

O volume de gás produzido foi mensurado com auxílio do medidor Ritter® Drum-type Gas Meter TG05/5. Os medidores de vazão da Ritter da série TG são particularmente eficientes quando a medição requer alta precisão. O modelo escolhido abrange a faixa de medição de 1 $L.h^{-1}$ até 60 $L.h^{-1}$, em um intervalo de temperatura de -50 até 120º C. O corpo plástico do medidor é projetado para resistir a uma sobre pressão máxima de 50 mbar.

O medidor utiliza o princípio de deslocamento positivo, possuindo um mecanismo de medição rotativo (tambor de medição) submerso num líquido. O tambor mede o volume por meio de enchimentos e esvaziamentos das quatro câmaras rígidas. Métodos estritos de produção e calibração permitem o alcance de uma precisão de ±0,2% na vazão normal e ±0,5% em todo o intervalo de medição. Sua maior vantagem é a medição direta do volume, já que a condição e a composição do gás não influenciam a precisão da medição.

4.6.2 Análises físico-químicas e microbiológicas

O acompanhamento do desempenho do reator UASB foi realizado por meio das análises em amostras afluentes e efluentes de acordo com a Tabela 7.

A análise da composição do biogás foi realizada em cromatógrafo a gás Shimadzu (modelo GC 2014), com detector de condutividade térmica e coluna HP-PLOT Q (30m x 0,53mm). As análises dos íons contidos na vinhaça foram realizadas em cromatógrafo de íons Dionex (modelo ICS 5000®), equipado com detector de condutividade e duas colunas diferentes (colunas IonPac® AG23 Anion-Exchange Column e IonPac® CG12A Cation-Exchange Column), operando à temperatura de 30°C. O fluxo adotado foi de 1,0 $mL.min^{-1}$ e a fase móvel para determinação dos ânions foi solução de carbonato de cálcio e bicarbonato de cálcio (4,5 e 0,8 mM, respectivamente). A composição de ácidos voláteis foi analisada pelo cromatógrafo gasoso modelo GC-2010 (Shimadzu Corp, Japão), com detector de ionização de chama e coluna INWOWAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Tabela 7. Análises físico-químicas desenvolvidas.

Parâmetro	Unidade	Método	Referência
ST	($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	APHA (2005)
STF	($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	APHA (2005)
STV	($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	APHA (2005)
SST	($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	APHA (2005)
SSF	($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	APHA (2005)
SSV	($mg.L^{-1}$)	Gravimétrico	APHA (2005)
DQO total e filtrada	($mg.L^{-1}$)	Colorimétrico	APHA (2005)
pH	-	Potenciométrico	APHA (2005)
Ácidos voláteis totais	($mg.L^{-1}$)	Titulométrico	Dilallo e Albertson (1961)
Ácidos voláteis	(mg $Hac.L^{-1}$)	Cromatografia a gás	LPB-EESC/USP
Alcalinidade	(mg $CaCO_3.L^{-1}$)	Titulométrico	Dilallo e Albertson (1961) modificado por Ripley et al.(1986)
Composição do biogás	-	Cromatografia a gás	LPB-EESC/USP
Íons	($mg.L^{-1}$)	Cromatografia iônica	LPB-EESC/USP

Nota: As análises de DQO filtrada foram precedidas de procedimento de filtração em membrana com abertura de 0,45 µm.

De forma a obter dados relacionados às características físicas da biomassa anaeróbia foram efetuadas análises para determinação da série de sólidos (Totais, Fixos e Voláteis). As determinações foram realizadas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005).

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de amostras dos grânulos que compõem a biomassa do reator. O procedimento experimental envolveu coletas em diferentes estágios operacionais segundo o procedimento descrito no item 4.5: inóculo, biomassa sob COV 2,5 kg $DQO.m^3.d^{-1}$ e biomassa sob COV 5 kg $DQO.m^3.d^{-1}$. As amostras utilizadas foram obtidas por meio de coleta de volume idêntico dos 9 primeiros pontos de amostragem do reator Figura 4, área referente à manta e leito de lodo. Após a coleta houve homogeneização das 9 amostras em recipiente único para separação dos grânulos para análise.

As modificações da estrutura do grânulo anaeróbio podem fornecer subsídios para o estudo do processo de sobrecarga orgânica em reatores anaeróbios submetidos à alimentação com alta concentração. Foram realizadas análises da morfologia dos grânulos associadas às diferentes cargas orgânicas aplicadas ao reator.

As amostras, antes da observação no microscópio eletrônico de varredura, foram submetidas a tratamento prévio. Tal tratamento foi composto pelas seguintes etapas: fixação, desidratação e secagem. Este procedimento foi baseado no trabalho desenvolvido por Araújo (1995).

Primeiramente, as amostras foram colocadas em frascos Falcon e mergulhadas em solução de glutaraldeído 2,5% em tampão fosfato 0,1M (pH = 7,3) por um período de 12 horas e sob temperatura de 4°C. Em seguida, as amostras foram submetidas a três lavagens com tampão fosfato (0,1M e pH 7,8), sendo que cada uma destas lavagens teve duração de 10 minutos. No intervalo entre as lavagens as amostras foram agitadas, com o objetivo de garantir a homogeneização. Posteriormente, as amostras foram desidratadas em soluções de etanol de diversas concentrações (50%, 70%, 80%, 90%, 95% e 100%); permanecendo em cada uma delas por 10 minutos. A desidratação em etanol 100% foi mantida durante cerca de 1 hora. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa (temperatura de 60ºC) para a secagem completa do material. Cada uma das amostras foi fixada em suportes de alumínio e receberam o tratamento específico para observação em

Microscópio Eletrônico de Varredura FEI® Inspect F50 no departamento de engenharia de materiais da EESC-USP.

4.7 QUANTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MONITORAMENTO

De acordo com os métodos escolhidos para avaliação do comportamento do reator anaeróbio foram estipulados cálculos para interpretação dos dados obtidos. Para a obtenção dos resultados de eficiência de remoção dos parâmetros analisados e estatística básica, assim como para implementação de gráficos, foi utilizado o software Microsoft Excel® 2010.

4.7.1 Eficiência de remoção

A eficiência em termos de remoção (%) dos constituintes da vinhaça foi determinada a partir do cálculo da razão entre a diferença das concentrações (afluente e efluente) e a concentração de efluente de cada parâmetro, como descrito na equação 1.

$$\varepsilon = \frac{(X\ \text{Afluente} - \text{X Efluente})}{X\ Afluete} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Em que:

ε (%) = Eficiência de remoção de constituinte especifico;

X_{Afluente} = Concentração do constituinte no afluente do reator (**mg.L^{-1}**);

X_{Efluente}= Concentração do constituinte no efluente do reator (**mg.L^{-1}**).

4.7.2 Alcalinidade a bicarbonato

Para se obter a alcalinidade a bicarbonato deve-se descontar da alcalinidade total a fração correspondente à alcalinidade dos ácidos voláteis, como a seguir:

$$AB = \text{AT} - 0{,}85 * \ 0{,}83 * \text{AGV} = \text{AT} - 0{,}71 * \text{AGV}$$

Na qual:

AB = alcalinidade a bicarbonato (**$mgCaCO_3.L^{-1}$**);

AT = alcalinidade total (**$mgCaCO_3.L^{-1}$**);

AGV = concentração de ácidos orgânicos voláteis (**mg ácido acético.L^{-1}**);

0,85 = fator de correção, que considera 85% de ionização dos ácidos, até o ponto final da titulação;

0,82 = fator de conversão de ácido acético em alcalinidade.

4.7.3 Análise estatística

Os resultados foram avaliados estatisticamente com auxílio do software Minitab® 17. Inicialmente foi utilizado o teste de Lilliefors (α=0,05) para se provar a normalidade dos dados. Após a identificação da distribuição dos dados foram utilizados dois testes: t de Student, para a comparação de médias, e teste de Tukey, a fim de verificar a existência de diferença estatística entre parâmetros. Ambos os testes apresentam nível de significância de 5%.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo de todo o período experimental. De acordo com a metodologia proposta o experimento foi divido em 3 etapas: implementação do projeto, levantamento de dados e operação, sendo que as duas últimas tiveram seu monitoramento baseado em procedimentos analíticos. A partir disso, a apresentação dos resultados está, em síntese, organizada na seguinte ordem:

- Caracterização físico-química da vinhaça e inóculo;
- Análise estatística dos parâmetros escolhidos para monitoramento do processo anaeróbio;
- Correlação entre a variação da carga aplicada e o desempenho do reator UASB;
- Produção de biogás e energia;
- Análise microbiológica e efeitos da sobrecarga orgânica;
- Avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator.

5.1 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR

5.1.1 Inóculo

Como mencionado, a biomassa utilizada para a partida e operação do reator correspondeu a lodo previamente granulado, sendo que 60 litros foram adicionados ao reator. A caracterização do lodo utilizado como inóculo está presente na Tabela 8, e foi necessária sobretudo para o conhecimento da carga aplicada ao lodo durante o procedimento operacional.

Tabela 8. Caracterização físico-química do inóculo.

Parâmetros	Unidade	Lodo inóculo
Sólidos totais	($g.L^{-1}$)	52,07
Sólidos totais voláteis	($g.L^{-1}$)	42,98
Sólidos totais fixos	($g.L^{-1}$)	9,09

5.1.2 Substrato

Os diferentes tipos de vinhaça coletados durante o período de operação foram analisados anteriormente à sua aplicação como substrato no sistema de tratamento. A caracterização da vinhaça teve como objetivo comprovar a manutenção de suas características independentemente do local e do acondicionamento do efluente. Foram utilizadas: vinhaça coletada diretamente da saída da coluna de destilação da Usina São Martinho (período de agosto a dezembro de 2013) e vinhaça concentrada em 1:10 (período de janeiro a agosto de 2014) da Usina Rio Pardo. Deve-se ressaltar que na Tabela 9 estão presentes os resultados provenientes de amostragem única dos diferentes tipos de vinhaça utilizados. Sobretudo no período de utilização da vinhaça concentrada, os procedimentos de diluição e acondicionamento foram feitos concomitantes às análises de monitoramento (duas vezes por semana), visando manter a concentração de DQO do afluente de alimentação em 20 $g.L^{-1}$.

Tabela 9. Caracterização da vinhaça da Usina São Martinho e da Usina Rio Pardo

PARÂMETROS		Vinhaça* 28/07/2013	Vinhaça* 08/10/2013	Vinhaça* 22/10/2013	Vinhaça** diluída
ÁCIDOS VOLÁTEIS	**(mg $CaCO_3$ .L^{-1})**	2370	1350	2650	1286
ALCALINIDADE TOTAL	**(mg $CaCO_3$ .L^{-1})**	210	105	226	307
DBO BRUTA	**(mg O_2 .L^{-1})**	15140	8238	17502	7314
DQO BRUTA	**(mg O_2 .L^{-1})**	32200	19960	28650	18750
FENOL	**(mg C_6H_5OH .L^{-1})**	2,050	3,03	2,99	0,688
NITROGÊNIO AMONIACAL	**(mg N .L^{-1})**	58	88	119	64
NITROGÊNIO NITRATO	**(mg N-NO_3^- .L^{-1})**	462,22	87,38	381,56	260,70
NITROGÊNIO NITRITO	**(mg N-NO_2^- .L^{-1})**	0,010	0,016	< 0,001	< 0,001
NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL	**(mg N .L^{-1})**	836	392	873	614
pH		4,49	4,50	4,42	4,72
SÓLIDOS TOTAIS	**(mg .L^{-1})**	26632	15093	27752	17989
SÓLIDOS TOTAIS FIXOS	**(mg .L^{-1})**	7686	3985	10028	3913
SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS	**(mg .L^{-1})**	18946	11108	17724	14076
SÓLDOS SUSPENSOS TOTAIS	**(mg .L^{-1})**	5700	2610	5440	2750
SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS	**(mg .L^{-1})**	350	230	1260	417
SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS	**(mg .L^{-1})**	5350	2380	4180	2333
SÓLDOS DISSOLVIDOS TOTAIS	**(mg .L^{-1})**	20932	12483	22312	15239
SÓLDOS DISSOLVIDOS FIXOS	**(mg .L^{-1})**	7336	3755	8768	3496
SÓLIDOS DISSOLVIDOS VOLATEIS	**(mg .L^{-1})**	13596	8728	13544	11743
SULFATO	**(mg SO_4^{2-} .L^{-1})**	900	660	1425	625
SULFETO	**(mg S^{2-} .L^{-1})**	6,980	1,980	3,110	3,600
ZINCO	**(mg Zn .L^{-1})**	0,358	0,123	0,313	1,291
CHUMBO	**(mg Pb .L^{-1})**	0,25	0,10	0,30	0,40
CADMIO	**(mg Cd .L^{-1})**	0,088	0,001	0,079	0,032
NÍQUEL	**(mg Ni .L^{-1})**	0,151	0,052	0,185	0,482
FERRO	**(mg Fe .L^{-1})**	9,57	6,66	10,53	59,8
MANGANÊS	**(mg Mn .L^{-1})**	2,36	1,78	2,73	5,61
COBRE	**(mg Cu .L^{-1})**	0,327	0,117	0,278	0,363
CROMO TOTAL	**(mg Cr .L^{-1})**	0,041	0,031	0,087	0,052
CÁLCIO	**(mg Ca .L^{-1})**	509	296,0	671	773
MAGNÉSIO	**(mg Mg .L^{-1})**	255,8	121,0	244,3	134
SÓDIO	**(mg Na .L^{-1})**	47,5	1350	2600	26,1
POTÁSSIO	**(mg K .L^{-1})**	2650	23,0	37,4	1140

*vinhaça Usina São Martinho com as datas de coleta; ** vinhaça concentrada da Usina Rio Pardo, após diluição.

5.2 DESEMPENHO DO REATOR

5.2.1 Processo anaeróbio

O presente item demonstra a análise dos parâmetros escolhidos para o monitoramento dos efeitos do procedimento operacional adotado no processo anaeróbio. Os itens subsequentes avaliam separadamente:

- Efeito da carga orgânica aplicada ao reator em termos da variação da DQO efluente e eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema;
- Monitoramento da estabilidade do processo anaeróbio por meio dos parâmetros pH e alcalinidade;
- Produção de ácidos graxos voláteis relacionados à variação de carga orgânica aplicada e avaliação dos parâmetros utilizados para monitoramento do reator UASB.

5.2.1.1 Demanda Química de Oxigênio

O monitoramento da concentração orgânica da vinhaça (DQO total), afluente e efluente ao reator, está presente no gráfico da Figura 10.

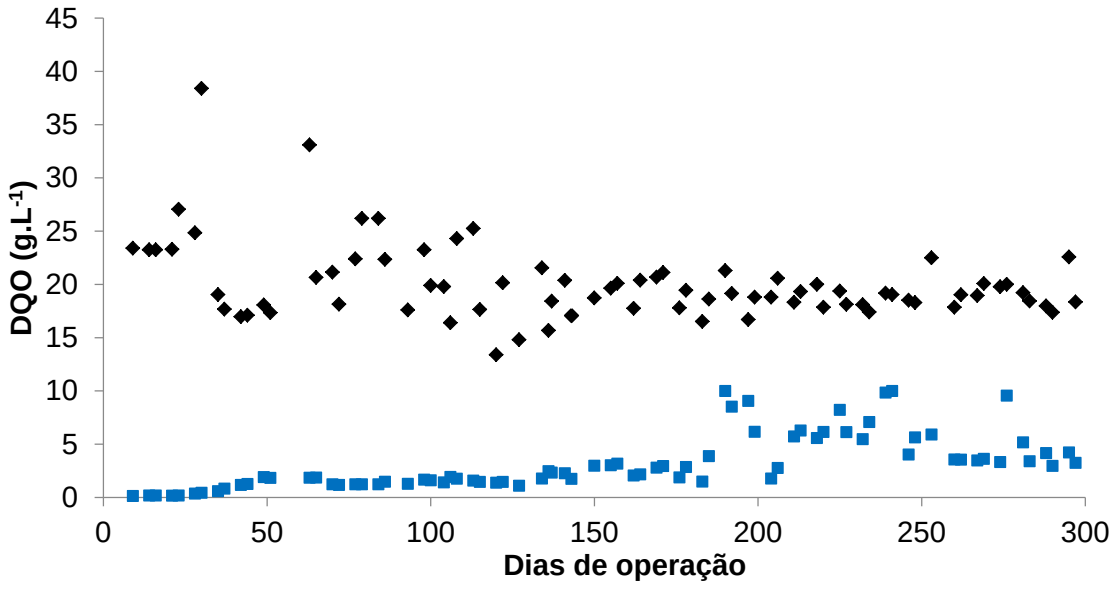


Figura 10. Variação temporal da concentração afluente (♦) e efluente (■) de DQO.

Anteriormente à aplicação de métodos estatísticos de comparação foram calculados os valores de média e desvio padrão dos dados da Figura 10. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10. Estatística básica: DQO.

Análise estatística	**DQO ($g.L^{-1}$)**	
	Afluente	Efluente
Média	20,09	3,19
Desvio padrão	3,66	2,56

Pelo teste t de Student, não é possível afirmar que a DQO afluente diferiu da média de 20 $g.L^{-1}$, o que demonstra a manutenção do valor da concentração afluente de matéria orgânica dentro do planejado para o experimento. Dessa forma, foi comprovado que o acréscimo de carga orgânica aplicada ao reator ocorreu em função do aumento da taxa hidráulica, e não da concentração da vinhaça afluente.

Em relação a DQO efluente, também não houve diferenças significativas à média de 3,19 $g.L^{-1}$, ao nível de 5% de significância. Entretanto, foi constatada a presença de *outliers* durante o período operacional.

Na Figura 11 são apresentados os gráficos *Box-Plot*, demonstrando a distribuição das concentrações de DQO afluente e efluente. A ferramenta estatística *Box-Plot* permite que seja analisada a distribuição dos pontos amostrados, apresentando no box a mediana (50%), o primeiro quartil (25%) e o terceiro quartil (75%). Na zona externa ao box, são discriminados os valores máximos e mínimos da distribuição. Nesse tipo de representação, a altura do box interior está diretamente relacionada à heterogeneidade da amostra (desvio padrão). Da observação do gráfico *Box-Plot* dos valores da DQO efluente, pode-se notar visualmente como se distribuem os *outliers* detectados no método estatístico de comparação das médias.

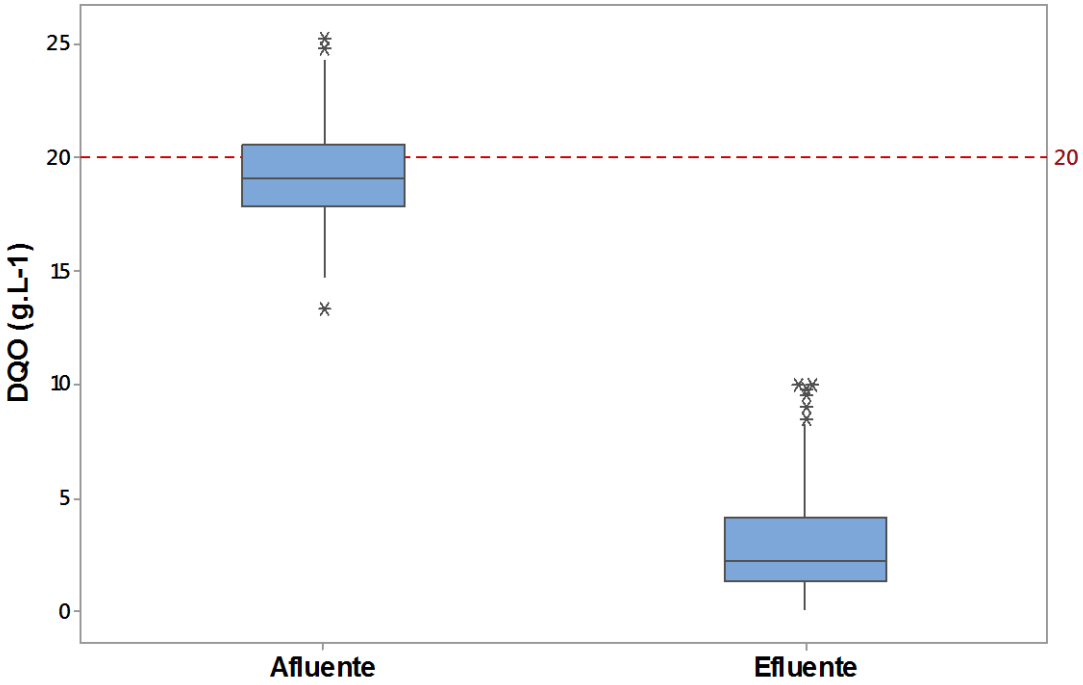


Figura 11. Gráfico *Box-plot* da distribuição das concentrações de DQO afluente e efluente.

Na Figura 12 estão detalhados os *outliers* de acordo com os dias de operação. A presença destes pode estar relacionada com os períodos de sobrecarga orgânica, fato a ser comprovado na correlação entre os dados de concentração de DQO e carga orgânica aplicada ao reator (Figura 13). Do cruzamento entre os dados de COV e *outiliers* podem ser discriminados em 3 situações. A primeira situação compreende os *outliers* referentes aos dias de operação 190, 192 e 197 (COV de 5,4 a 6,1 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}). A segunda situação, com os *outliers* referentes aos dias 239 e 241, se trata da operação do reator com a carga máxima operacional com consequente sobrecarga orgânica (COV 7,0 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}). A terceira situação (*outlier* do dia 276; COV 3,3 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}) refere-se ao período de recuperação do reator, no qual novo aumento de carga foi testado.

Figura 12. Análise estatística: investigação de outliers. **(1)**[190d;10 g.L^{-1}]; **(2)**[192d;8,53 g.L^{-1}]; **(3)** (197d;9,06 g.L^{-1}); **(4)** (239d;9,85 g.L^{-1}); **(5)** (241d;10 g.L^{-1}); **(6)** (276d;9,56 g.L^{-1}).

A partir do aumento da COV durante o período operacional, pode-se inferir sobre sua influência na eficiência de remoção de DQO do sistema, tendo este apresentado 83,3±13,6% durante os 300 dias de operação (Figura 13). Inicialmente, nota-se, do 9º ao 183º dia de operação (Período A: COV 0,7-4,8 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}), que o reator apresentou remoção média de 92±4,4%.

Entre o 185º e o 239º dia de operação (Período B: COV 5,3-7,0 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}), obteve-se valor médio de eficiência de 65,8±12,6%. Neste período, devido à intensa sobrecarga orgânica, a alimentação do reator foi suspensa durante 5 dias (Período C: 241 a 246 dias de operação). Dois fatores operacionais em concomitância podem justificar o ocorrido: Problema técnico com a bomba dosadora que operou com vazão de 22 L.d^{-1} (COV 7,0 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}) durante as últimas 24 horas de operação, sendo que o procedimento operacional planejava 19,2 L.d^{-1}, juntamente à baixa temperatura no dia (temperatura compensada média 14,8ºC, com mínima de 9,9ºC). Lettinga et al. (1991) apresentou a relação entre cargas aplicadas a reatores anaeróbios a temperaturas abaixo de 15ºC. O autor aborda situação na qual um reator UASB foi alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar e submetido à condição psicrofílica. Neste caso, mesmo com substrato de alimentação com baixa faixa de concentração (DQO de 200 a 400 mg.L^{-1}), foi obtida carga máxima aplicada de apenas 6,5 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}, o que corrobora a limitação do sistema anaeróbio quando submetido a elevados valores de carga orgânica.

Para reestabelecimento do processo anaeróbio fez-se uso de recirculação com água da rede municipal acrescida de bicarbonato de sódio, de forma a neutralizar os ácidos produzidos e restaurar a concentração de alcalinidade do meio.

Por fim, no último período operacional, do 248º ao 297º dia de operação (Período D), o sistema foi reiniciado com COV 2,3 kgDQO.m^{-3}.d^{-1} e apresentou eficiência média de 77,2±8,4%. O acréscimo de carga aplicada ao reator atingiu 3,4 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}, o que ocasionou nova queda na eficiência do sistema (52,2%), demandando nova redução de carga aplicada ao reator para consumo dos ácidos produzidos.

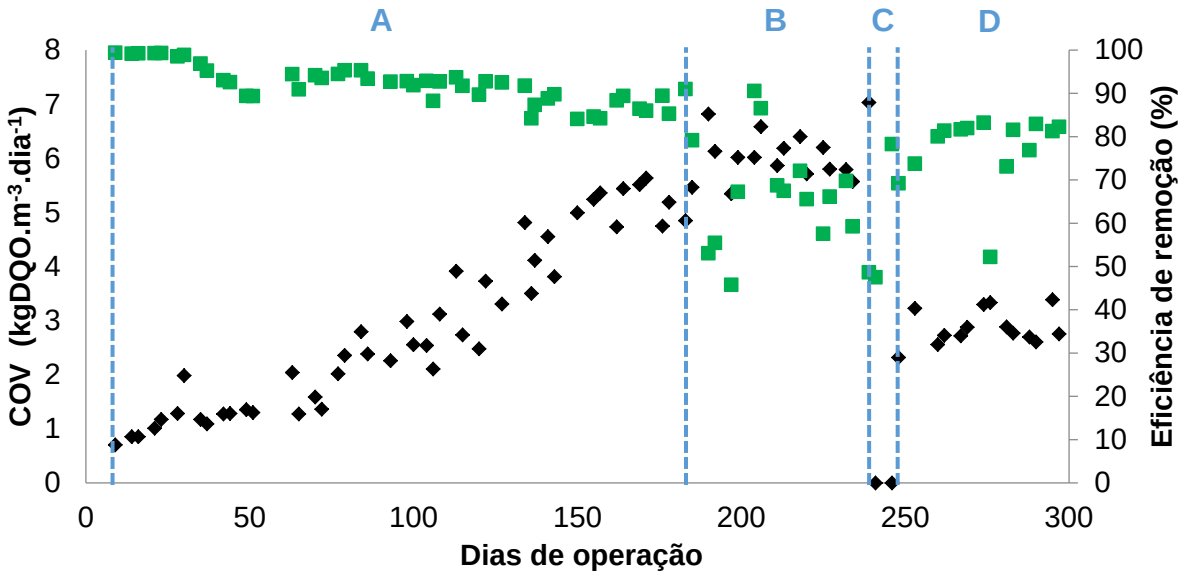


Figura 13. Variação temporal da eficiência de remoção de DQO (■) em função da COV afluente (♦).

A provável explicação para a sensibilidade do reator anaeróbio após o aumento da carga orgânica aplicada se baseia no acúmulo de ácidos graxos voláteis e inibição dos organismos hidrogenotróficos. A consequência deste fato seria a queda na eficiência do processo metanogênico e menor conversão de matéria orgânica em metano. A corroboração desta hipótese virá em item subsequente que aborda especificamente o tema relacionado à produção de metano.

O aumento de carga orgânica de 5 para 7 kgDQO.m^{-3}.d^{-1} acarretou redução na eficiência de remoção de DQO do sistema. O acúmulo de ácidos voláteis gerou instabilidade no desempenho do processo em situação de carga máxima aplicada, com queda de 18% na eficiência de remoção do reator em relação à média do período anterior.

5.2.1.2 pH

Durante os 300 dias de operação, independentemente do valor afluente do pH, os valores do efluente variaram entre 7,2 e 8,8 (Figura 14).

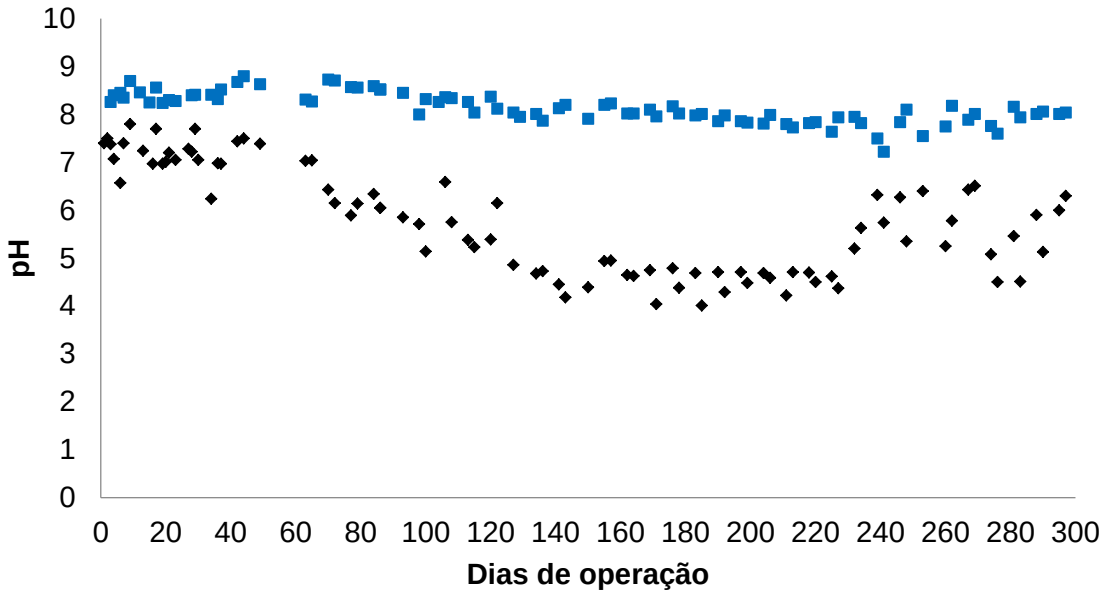


Figura 14. Variação temporal dos valores de pH afluente (♦) e efluente (■).

A variação do valor de pH afluente (entre 4 e 7,8), decorreu do decréscimo da adição de álcali. No entanto, devido ao processo anaeróbio, que gera alcalinidade a bicarbonato, o pH efluente ao reator manteve-se no intervalo descrito, com valor médio e desvio padrão indicados de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11. Estatística básica: pH.

Análise estatística	**pH**	
	Afluente	Efluente
Valores mínimos	4	7,2
Valores máximos	7,8	8,8
Média	5,81	8,14
Desvio padrão	1,09	0,31

Pela aplicação do teste de t-Student pode-se inferir que os valores de pH afluente, devido à redução na dosagem de álcali, diferem de 7,2, média do pH dos primeiros 33 dias de operação. No período descrito anteriormente foi utilizado 1g

$NaHCO_3.g^{-1}$ $DQO_{Afluente}$, dosagem máxima de bicarbonato de sódio aplicada ao reator no trabalho.

A análise dos dados do pH efluente conduziu ao resultado inverso, uma vez que não houve diferenças significativas (ao nível de significância de 5%) entre a média de todo período operacional (8,1) e os valores de pH efluente.

A baixa variabilidade do pH efluente ao longo da operação, independente da variação do pH afluente, está associada à capacidade de produção de alcalinidade a bicarbonato pelo sistema anaeróbio. Este mecanismo de auto regulação manteve-se eficiente mesmo com a diminuição da dosagem afluente de álcali, como consequência da adaptação da biomassa ao substrato.

5.2.1.3 Alcalinidade

De forma a monitorar a estabilidade do processo anaeróbio, por meio da capacidade de tamponamento do meio, foram analisados os valores de alcalinidade a bicarbonato da vinhaça afluente e efluente ao reator.

Por meio da análise da Tabela 12 nota-se alta variabilidade nos valores da alcalinidade a bicarbonato, afluente e efluente, durante o período operacional. O valor do desvio padrão superior à média do parâmetro afluente ocorreu devido às mudanças na dosagem de álcali aplicado à vinhaça.

Tabela 12. Estatística básica: Alcalinidade.

Análise estatística	**Alcalinidade ($mg.L^{-1}$)**	
	Afluente	Efluente
Média	1313	3892
Desvio padrão	3098	1726

O gráfico da Figura 15 demonstra a causa do elevado desvio padrão efluente. Próximo a 60 dias de operação observa-se um pico de concentração de aproximadamente 8000 $mg.L^{-1}$ $CaCO_3$. Neste período, o sistema ainda se encontrava em adaptação, e a estratégia adotada foi a manutenção de alta dosagem de álcali afluente, evitando efeitos deletérios provenientes de possíveis sobrecargas orgânicas ao sistema anaeróbio.

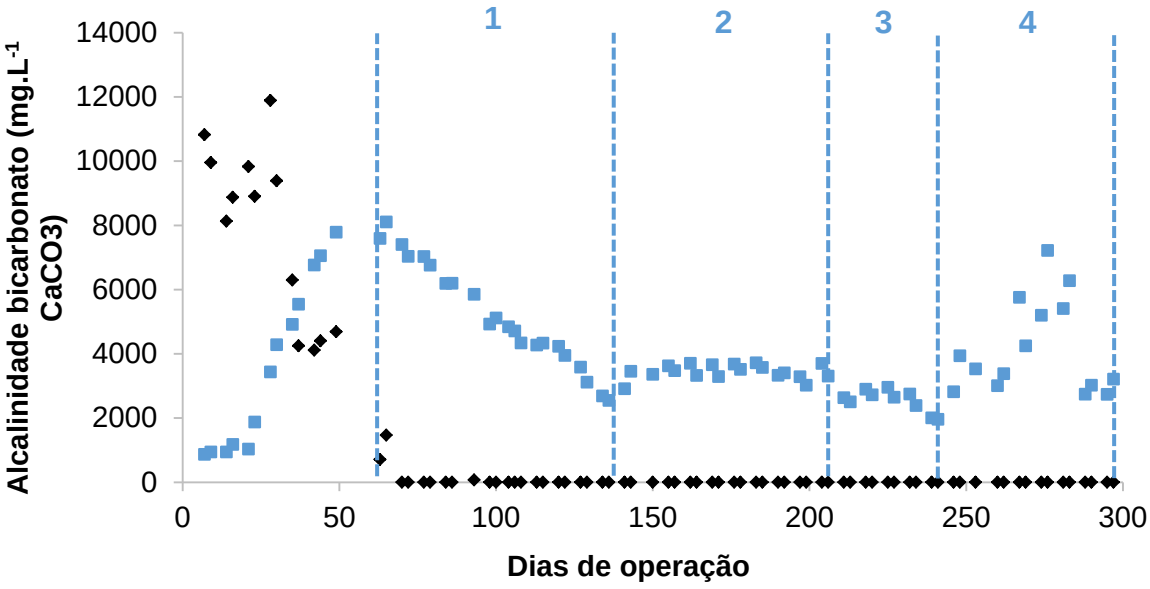


Figura 15. Variação temporal da concentração de Alcalinidade a Bicarbonato afluente (♦) e efluente (■).

Ainda segundo a Figura 15 podem ser observadas quatro condições distintas relacionadas ao comportamento da concentração de alcalinidade efluente. Do 65º ao 136º (Condição 1) dia de operação a alcalinidade a bicarbonato apresentou um decréscimo linear, com valores máximos e mínimos, respectivamente, de 8100 e 2550 $mg.L^{-1}$ $CaCO_3$. Nesse período o equilíbrio entre os processos metanogênico e acidogênico possibilitou a redução da dosagem de álcali afluente até valor mínimo adotado na pesquisa (0,125g $NaHCO_3.g^{-1}$DQO).

Entre o 141º e o 206º dia de operação (Condição 2), com valor médio de alcalinidade de 3440±230 $mg.L^{-1}$ $CaCO_3$, e apesar do intervalo de carga aplicada variar entre 3,8 e 6,5 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, este foi o período com menor variabilidade durante a operação do reator. Do 211º ao 241º dia de operação (Condição 3), foi observado o menor valor de alcalinidade a bicarbonato após o período de adaptação. Com o acréscimo de carga aplicada até 7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, e da ocorrência de sobrecarga orgânica (consumo de bicarbonato devido ao acúmulo de AGVs), o efluente apresentou concentração de 1960 $mg.L^{-1}$ $CaCO_3$. Durante esta etapa a alimentação do reator com vinhaça foi interrompida e este foi alimentado apenas com água e bicarbonato de sódio.

Por fim, entre o 246º e o 300º dia de operação (Condição 4), ocorreu o reinício da alimentação do reator, com valor médio de 4165±1450 $mg.L^{-1}$ $CaCO_3$. Durante esta etapa a alimentação do reator foi reiniciada e este foi operado com

variação de carga entre 2,3 e 3,4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, sendo que houve recuperação da alcalinidade efluente devido ao aumento na concentração de álcali introduzido no reator pela alimentação com água.

O ocorrido demonstrou que o reestabelecimento da alcalinidade no efluente do reator UASB não condiz com o reestabelecimento da estabilidade do processo anaeróbio. A introdução de álcali teve como objetivo proteger os microrganismos de queda de pH e degeneração da estrutura celular. Ressalta-se que o estabelecimento do equilíbrio do processo está associado à produção e consumo de ácidos, que tem como consequência a manutenção do pH.

Apesar do comportamento dos dados indicar aumento na variabilidade da alcalinidade efluente no período final de operação, seus valores absolutos poderiam caracterizar o processo como estável. Pode-se inferir que de acordo com o aumento da COV aplicada, e em resposta aos períodos de aumento de carga orgânica, a alcalinidade a bicarbonato do meio anaeróbio, mesmo com excesso de ácidos produzidos pelo desequilíbrio entre os microrganismos acidogênicos e metanogênicos, não se mostrou um parâmetro adequado ao controle do processo no reator UASB.

Na Figura 16 está presente a evolução dos valores da razão entre Alcalinidade Intermediária (equivalente a alcalinidade dos Ácidos Voláteis) e Alcalinidade Parcial em função da variação de COV aplicada ao reator.

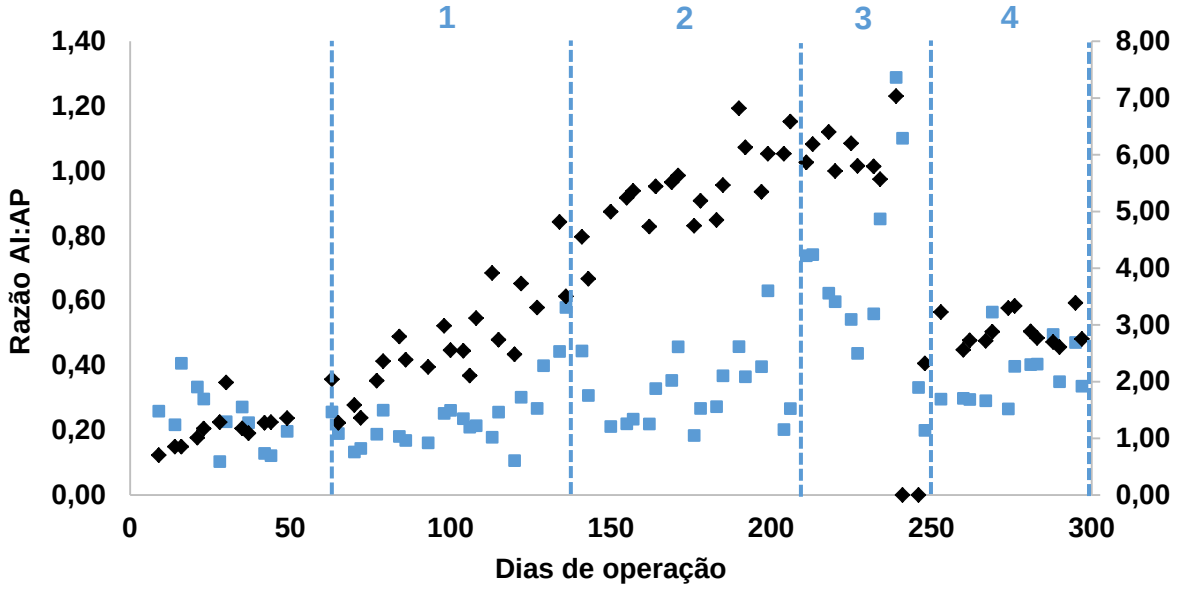


Figura 16. Variação da razão AI:AP(■) em função da variação de carga orgânica aplicada ao reator (♦).

Para a determinação separada das parcelas de alcalinidade a bicarbonato e de alcalinidade dos ácidos voláteis, foi procedida a titulação da amostra em dois estágios, de acordo com Ripley et al (1986): titulação até o pH 5,75 (alcalinidade parcial ou AP), praticamente equivalente à alcalinidade a bicarbonato, e titulação até o pH 4,3 (alcalinidade intermediária ou AI), praticamente equivalente à alcalinidade dos ácidos voláteis. A razão AI:AP mostra-se como um indicador da estabilidade do processo anaeróbio, e ainda segundo o autor, valores superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo.

Da análise dos mesmos 4 períodos operacionais abordados na Figura 15, notou-se que no primeiro houve variação entre 0,11 e 0,58 para AI:AP (média 0,24±0,11). No segundo a variação foi de 0,18 a 0,63 (0,33±0,12). No terceiro foram observados os maiores valores (0,75±0,27), em função do aumento da COV aplicada. Já no último período a razão AI:AP teve valor médio de 0,36±0,1.

A comparação entre o comportamento dos dados de AI:AP e alcalinidade a bicarbonato efluente demonstrou que o primeiro reflete de forma mais direta as condições de instabilidade sofridas na operação do reator UASB. A aplicação de cargas com valores próximos ao máximo atingido (7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$) representaram um aumento no valor absoluto e na variabilidade da razão AI:AP.

5.2.1.4 Ácidos voláteis

O monitoramento das concentrações de ácidos voláteis, obtidas por métodos analíticos titulométricos e por cromatografia gasosa, foi adequado para o controle operacional do reator UASB. A Figura 17 mostra a variação da concentração de ácidos voláteis afluente e efluente do reator.

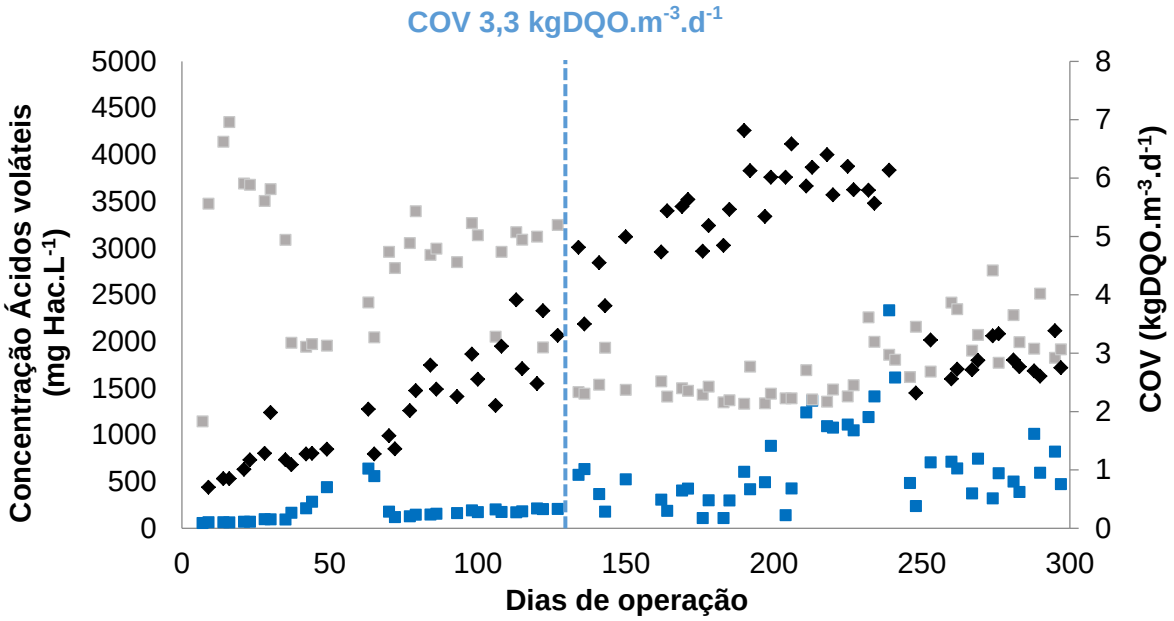


Figura 17. Variação temporal da concentração de Ácidos Voláteis afluente (■) e efluente (■) em função da COV aplicada ao reator (♦).

Inicialmente foi analisada a variação temporal da concentração efluente de ácidos voláteis totais em relação às cargas orgânicas aplicadas ao reator. Nota-se que até o 127º dia de operação (COV 3,3 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}) os valores do efluente apresentaram comportamento linear, com concentração média no período de 186±135 mg.L^{-1}. A elevação e aumento da variação ocorreram em função do aumento no 63º dia de operação, devido à mudança de carga aplicada de 1,3 para 2,0 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}.

A partir do 134º dia de operação (3,5 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}), maiores valores de carga foram aplicados ao reator, e a consequência foi o aumento dos valores médios e da variabilidade da concentração de ácidos. A Tabela 13 descreve o comportamento do reator frente ao procedimento metodológico adotado, com a COV descrita por valores mínimos e máximos atingidos.

Observou-se que o parâmetro foi o único a apresentar variação notável como consequência a variações de carga orgânica até COV de 5 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}, se comparado com os parâmetros: remoção de DQO, pH e alcalinidade.

Tabela 13. Análise do comportamento do processo anaeróbio por monitoramento da concentração de ácidos voláteis no efluente do reator.

Período	**Dias de operação**	**COV (kgDQO.m^{-3}.d^{-1})**	**Carga volumétrica de ácidos (kg.m^{-3}.d^{-1})**	**Ácidos Voláteis (mg.L^{-1})**	
				Média	**Desvio padrão**
1	9-127	0,7-3,91	0,0019-0,046	185,8	135
2	134-206	3,5-6,1	0,029-0,28	389,4	203,2
3	211-241	5,6-7	0,34-0,75	1349,4	389,8
4	246-297	2,4-3,4	0,03-0,15	574,2	206,8

As mudanças na concentração e carga de ácidos voláteis no efluente do reator refletiram a resposta do sistema ao aumento de carga, alterando o valor médio e a variabilidade dos dados, que sofreram acréscimo. A concentração de ácidos voláteis no efluente foi mais sensível à alteração das cargas que os demais parâmetros analisados, entretanto, compatível ao aumento de carga aplicada até 4,8 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}. Para valores acima de 5,5 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}, observou-se maior relação entre carga volumétrica de ácidos e carga orgânica aplicada, indicando desequilíbrio entre a produção e consumo de ácidos.

Na Figura 18 está presente o gráfico *Box-plot* referente às concentrações afluente e efluente de ácidos voláteis totais. Nota-se maior variabilidade nos ácidos voláteis afluente, possivelmente devido à degradação prévia do afluente, sendo que 50% dos dados estão compreendidos entre o terceiro (2952 mg.L^{-1}) e o primeiro quartil (1490 mg.L^{-1}).

A análise de AGV reflete adequadamente o desempenho do processo frente às cargas orgânicas aplicadas. Entretanto, análises complementares devem ser realizadas para avaliar a condição de estabilidade do reator anaeróbio.

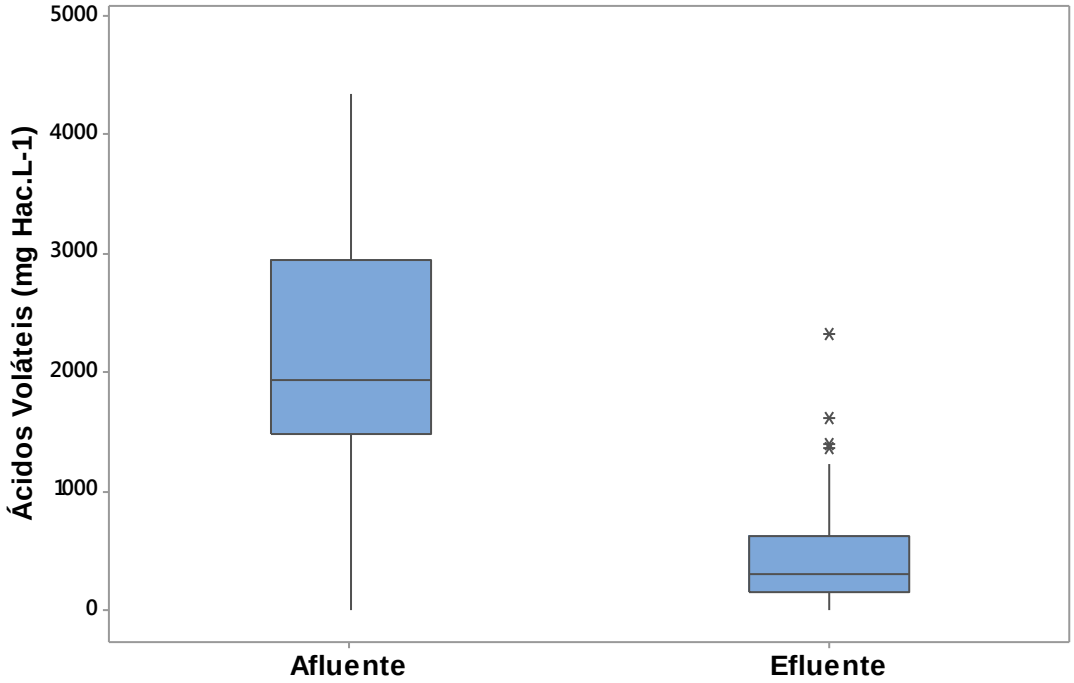


Figura 18. Gráfico *Box-plot* da distribuição dos dados de concentração de Ácidos Voláteis afluente e efluente.

A Figura 19 apresenta a correlação entre a carga volumétrica de ácidos voláteis e o acréscimo de COV aplicada ao longo do período operacional.

Constatou-se que os períodos de aumento da carga de ácidos ocorreram simultaneamente à queda na porcentagem de carga orgânica removida em relação a carga aplicada. No período entre o 185º e o 253º dia de operação (COV de 5,3 a 7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$), o valor se manteve abaixo de 80%, com média de 66±13%. Durante os primeiros 183 dias de operação (COV até 5,6 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$) o sistema apresentou valor médio de 93±4% e durante todo o período operacional 84±14%. Sendo a metanogênse acetoclástica responsável por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano, possivelmente o decréscimo nos valores de carga orgânica removida indicou desequilíbrio envolvendo organismos acidogênicos e metanogênicos. Com a deficiência da conversão de produtos intermediários em metano, que deixaria o sistema, há um incremento nos valores de DQO, e consequente redução na eficiência de remoção. A relação entre a eficiência do reator e a produção de biogás (metano) será descrita em item subsequente.

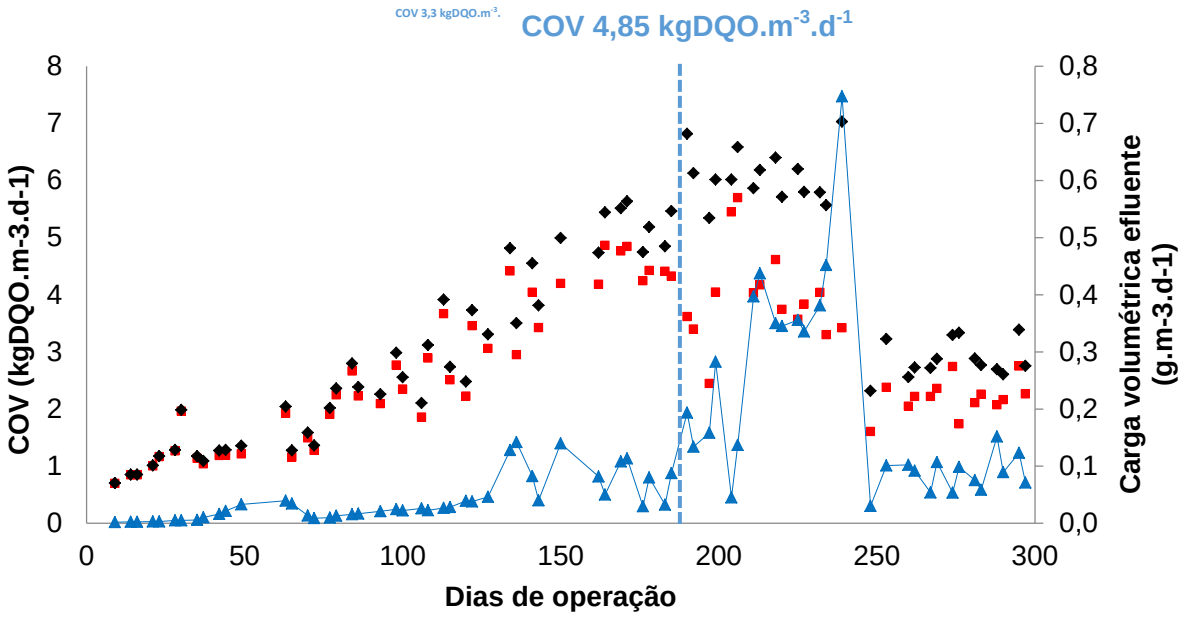


Figura 19. Variação temporal da carga efluente de Ácidos Voláteis (▲) em função do aumento de COV aplicada (♦) e COV removida (■).

O monitoramento de um reator anaeróbio por meio da concentração de ácidos voláteis efluente deve ser procedido com cautela. A variação de seus valores não depende exclusivamente dos parâmetros de entrada no reator, mas também do equilíbrio entre as fases do metabolismo anaeróbio (hidrolítica, acidogênica, acetogênica e metanogênica), sendo este não somente removido, mas também produzido no processo. Devido à complexidade na definição da participação de cada tipo de microrganismo envolvido nos processos de degradação da matéria orgânica e produção de ácidos, foram quantificados separadamente os principais ácidos envolvidos no processo.

Os valores médios dos ácidos voláteis por cromatografia gasosa, que discrimina os ácidos formados, estão presentes na Tabela 14, especificados de acordo com a carga orgânica aplicada ao reator. Observa-se que de maneira geral, com o incremento das cargas orgânicas volumétricas ocorre o aumento da concentração dos ácidos acético, propiônico e butírico no efluente do reator.

Tabela 14. Ácidos acético, propiônico e butírico presentes no efluente em função da carga orgânica volumétrica aplicada.

COV ($kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$)	Ácido Acético	Ácido Propiônico	Ácidos butírico e Isobutírico
	($mg.L^{-1}$)		
0 a 2	56±70	26±28	4±7
2 a 4	75±83	50±63	23±19
4 a 6	216±121	166±151	60,6±17,8

As COV aplicadas ao reator entre 4,0 e 6,0 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ resultaram no acúmulo de ácido acético e ácido propiônico. A produção de ácidos depende principalmente da característica da água residuárias (Elefsiniotis et. al, 2005) e da COV aplicada. A elevada concentração de matéria orgânica na vinhaça pode conduzir a uma inibição microbiana por excesso de substrato, modificando a proporção que cada ácido seria formado.

O ácido acético é considerado o mais importante precursor do metano e o efluente do reator, quando submetido às maiores cargas, apresentou aumento da concentração deste composto. A formação de ácido acético resulta na produção de grande quantidade de hidrogênio, podendo ocasionar o decréscimo do pH do meio. Tendo em vista que a produção de acetato, a partir de propionato e butirato, é termodinamicamente inibida pela presença de altas concentrações de hidrogênio dissolvido e de acetato, sua ocorrência só foi possível devido às suas baixas concentrações (organismos metanogênicos hidrogenotróficos e acetoclásticos). O aumento do ácido propiônico corrobora o desequilíbrio no sistema, uma vez que reflete um desequilíbrio entre as etapas metabólicas da digestão anaeróbia.

As inter-relações entre os microrganismos acidogênicos, os acetogênicos e as arquéias hidrogenotróficas e acetotróficas são gerenciadas pela pressão de hidrogênio no meio líquido. Provavelmente, a alimentação do reator com vinhaça concentrada resultou em maior pressão de hidrogênio, devido à elevada atividade das bactérias acidogênicas geradoras de hidrogênio e na maior produção de ácido propiônico.

A acumulação de hidrogênio além da capacidade assimilativa dos organismos hidrogenotróficos (pressões parciais acima de 10^{-4} atm) gera a necessidade de um método alternativo para sua remoção. Tal necessidade é satisfeita pela fermentação do ácido pirúvico a propionato, lactato e etanol, assim como pela fermentação do acetil-coA a ácido butírico. Como os microrganismos metanogênicos não são

capazes de metabolizar diretamente ácidos intermediários de cadeia longa, o acúmulo de hidrogênio torna-se cíclico, o que acarreta decréscimo do pH do sistema e consequente colapso do processo anaeróbio. A queda nos valores de pH efluente do reator UASB não ocorreu devido à adição de álcali na vinhaça.

Desta maneira, a presença de elevadas concentrações de ácido propiônico no efluente de reatores anaeróbios pode levar à perda da atividade metanogênica. Ademais, a oxidação do ácido propiônico é desfavorável termodinamicamente na digestão anaeróbia e a sua biodegradação ocorre através de reações enzimáticas peculiares (Wang et.al, 1999).

Com o intuito de relacionar diretamente a produção de ácidos específicos com a variação de carga aplicada ao reator, notou-se que a relação entre as concentrações de ácido propiônico e ácido acético (razão Prop:Ac) pode ser utilizada como parâmetro de monitoramento da estabilidade do processo anaeróbio. Os 4 pontos destacados na Figura 20 estão relacionados a períodos de aumento da carga aplicada ao reator, superando em mais de 0,3 o valor médio da razão Prop:Ac no período (0,54±0,44). As cargas variaram entre 3,9 e 6,4 KgDQO.m^{-3}.d^{-1} nos pontos destacados, o que acarretou alteração de 0,8 até 1,75 nos valores de Prop:Ac.

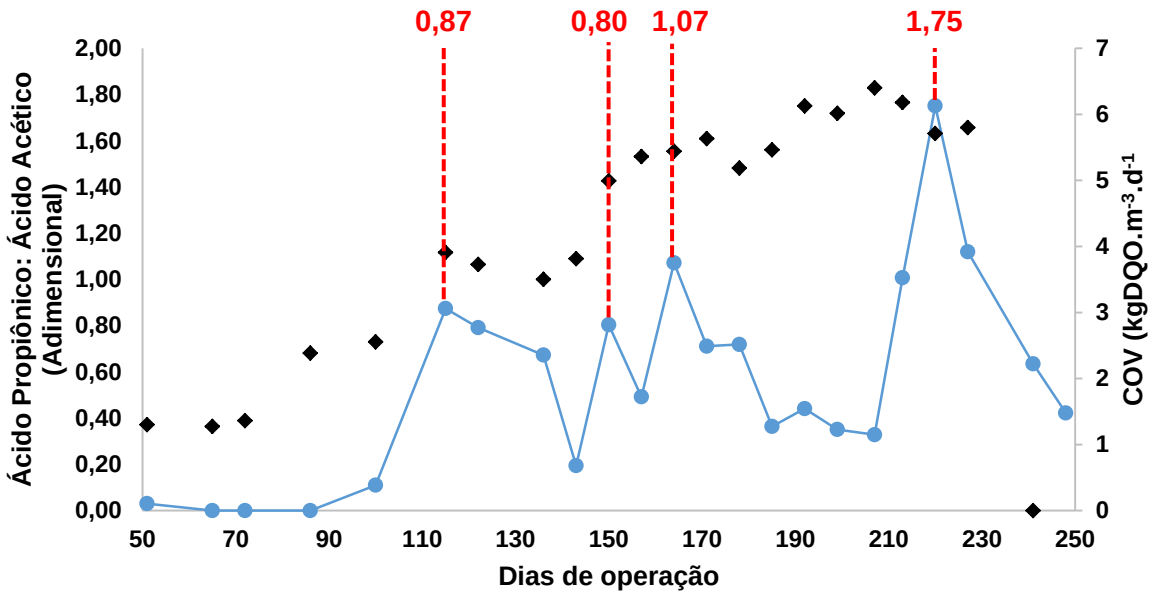


Figura 20. Monitoramento operacional por Razão Ácido Propiônico:Ácido acético. COV aplicada (♦); Prop:Ac (●); Pontos de sobrecarga orgânica (---).

Na Figura 21 está apresentada a síntese comparativa entre os parâmetros usualmente utilizados para o monitoramento da qualidade do processo anaeróbio. Foram avaliados, durante todo o período operacional, os parâmetros: Eficiência de remoção de DQO, razão AI:AP, pH, e a razão Prop:Ac. O estudo comparativo se baseou na variabilidade de cada um dos parâmetros durante os 300 dias de operação do reator UASB. Sua finalidade foi demonstrar o parâmetro mais sensível às modificações impostas no reator, sobretudo à variação de carga orgânica aplicada.

Nota-se, por auxílio dos gráficos *Box-plot*, diferença entre a variabilidade dos dados, com maior valor de desvio padrão para a razão Prop:Ac (0,44), 68% maior que para eficiência de remoção de DQO (0,14), 52% maior que a razão AI:AP (0,21) e 36% maior que o valor de pH efluente (0,28). Infere-se que nos períodos de aumento de carga a razão Prop:Ac apresentou maior variação em relação aos parâmetros DQO, alcalinidade e pH, o que demonstra seu potencial como parâmetro de monitoramento.

Deve-se ressaltar que o uso da razão Proc:Ac como parâmetro de controle para reatores anaeróbios ainda demanda testes com novas condições operacionais, assim como maiores períodos de operação, a fim de comprovar a suposição aqui feita.

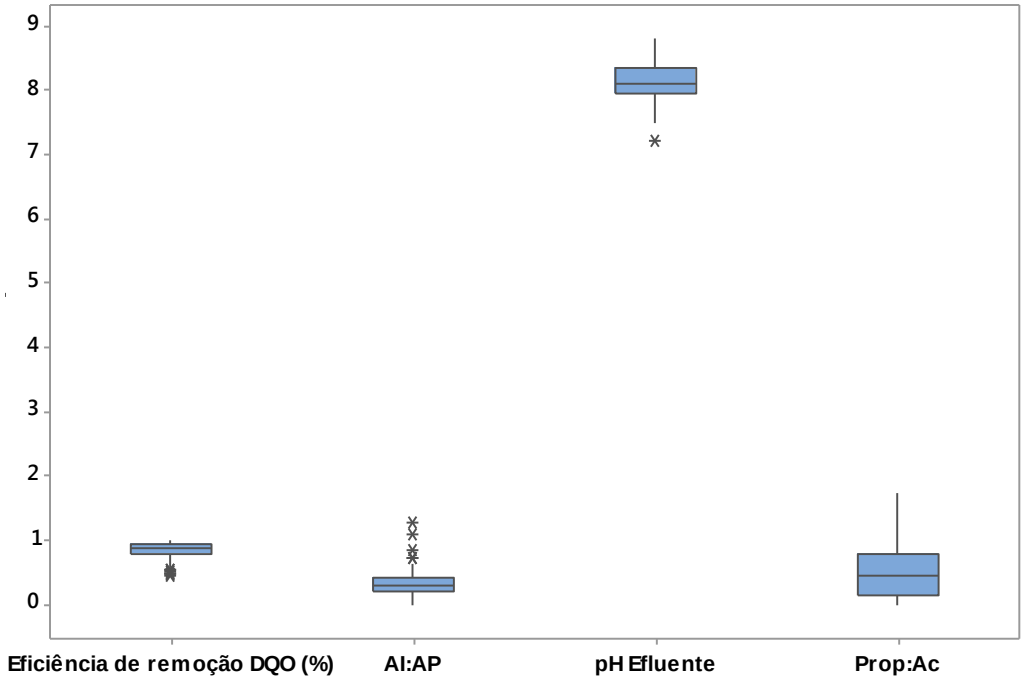


Figura 21. Gráfico *Box-plot* comparativo: pH efluente; razão entre Alcalinidade Parcial e Alcalinidade Intermediária; razão entre concentração

O procedimento experimental adotado foi de extrema importância para se evitar desequilíbrio nas relações microbianas. Intervenções foram realizadas quando verificada sobrecarga orgânica, com elevada produção de ácidos orgânicos e principalmente geração de ácido propiônico. Abaixo estão destacados períodos com necessidade de maiores interferências, em comparação ao comportamento do sistema no período operacional completo:

- Para o intervalo de COV entre 4 e 6 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, a concentração de ácido acético demonstrou média de 216±120 $mg.L^{-1}$ (período entre COV 0 e 4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$: 68±74 $mg.L^{-1}$); já o ácido propiônico, média de 165±150 $mg.L^{-1}$ (período entre COV 0 e 4 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$: 40±79 $mg.L^{-1}$);

- Entre 5,3 e 7,0 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, obteve-se valor médio de eficiência de remoção de DQO 65,8±12,6%, período com menor índice dentre os 300 dias de operação (período operacional 83,3±13,6%). Nessa situação, devido à intensa sobrecarga orgânica, a alimentação do

reator foi suspensa durante 5 dias, sendo que em COV 7,0 kgDQO.m^{-3}.d^{-1} a eficiência do sistema chegou a 48%.

- Também para COV aplicada de 7 kgDQO.m^{-3}.d^{-1} observou-se que a razão entre carga orgânica aplicada e carga orgânica removida foi igual a 49% (período operacional total: 84±14%); na mesma situação de carga aplicada a carga efluente de ácidos voláteis atingiu 44,8 g.d^{-1} (período operacional 6,4±8,3 g.d^{-1}).

5.2.2 Retenção de sólidos

Neste item foi avaliada a capacidade do sistema em termos de remoção física de sólidos. O monitoramento se baseou nas concentrações afluente e efluente de sólidos totais e suspensos, assim como no estabelecimento de análise comparativa entre DQO filtrada e total e resultados de ácidos voláteis e metano produzido no reator. A importância da presente avaliação se deve ao fato de águas residuárias com alto teor de sólidos estarem relacionadas a limitações no processo de reatores UASB (Mefcalf and Eddy, 2003).

Observa-se inicialmente que no período operacional houve remoção significativa (nível de confiança de 95%) de sólidos totais, com valor médio de 50%, sendo que a maior parte dos sólidos se encontrava na forma de sólidos totais voláteis (Figura 22).

O valor de sólidos totais fixos da entrada e da saída não diferem estatisticamente, ao teste de Tukey (nível de confiança de 95%), o que indica incapacidade do reator na retenção de sólidos fixos. Entretanto, os valores de sólidos totais voláteis, da entrada e da saída, diferem estatisticamente, tendo sido reduzidos (13044 a 2650 mg.L^{-1}), o que mostra que a redução dos sólidos totais foi principalmente em função da remoção de sólidos voláteis. Supostamente, os sólidos totais voláteis foram biodegradados, sofrendo hidrólise, ou se mantiveram no reator adsorvidos ao grânulo.

Entre o 200º e o 300º dia de operação foram obtidos valores médios de SST efluente de 2083±876 mg.L^{-1} (SSV de 1615±847 mg.L^{-1}) e de ST efluente de 8860±443 mg.L^{-1}. O valor máximo de SST no efluente foi de 2940 mg.L^{-1}, dos quais 2300 mg.L^{-1} eram SSV.

No 239º dia de operação, a DQO total efluente atingiu 9,8 $g.L^{-1}$ e 2,34 $gHac.L^{-1}$ de ácidos voláteis por titulação. Ainda para o mesmo período o efluente apresentou 1400 $mg.L^{-1}$ de SDV. Estima-se que a DQO relativa a SST tenha sido 4,2 $g.L^{-1}$, sendo que 3,3 $g.L^{-1}$ correspondiam a SSV e 2 $g.L^{-1}$ foram referentes a SDT (5,3 $g.L^{-1}$ de fração biodegradável). Já em relação aos ácidos voláteis, a estimativa de DQO (AGV) foi de 2,2 $g.L^{-1}$.

Pode-se afirmar que o desequilíbrio no processo anaeróbio, além de gerar acúmulo de ácidos no sistema, acarretou perda de sólidos do sistema. Supostamente, a queda na eficiência de remoção de DQO do reator ocorreu, sobretudo, devido ao decréscimo da capacidade do sistema anaeróbio em converter matéria orgânica e produtos intermediários em metano.

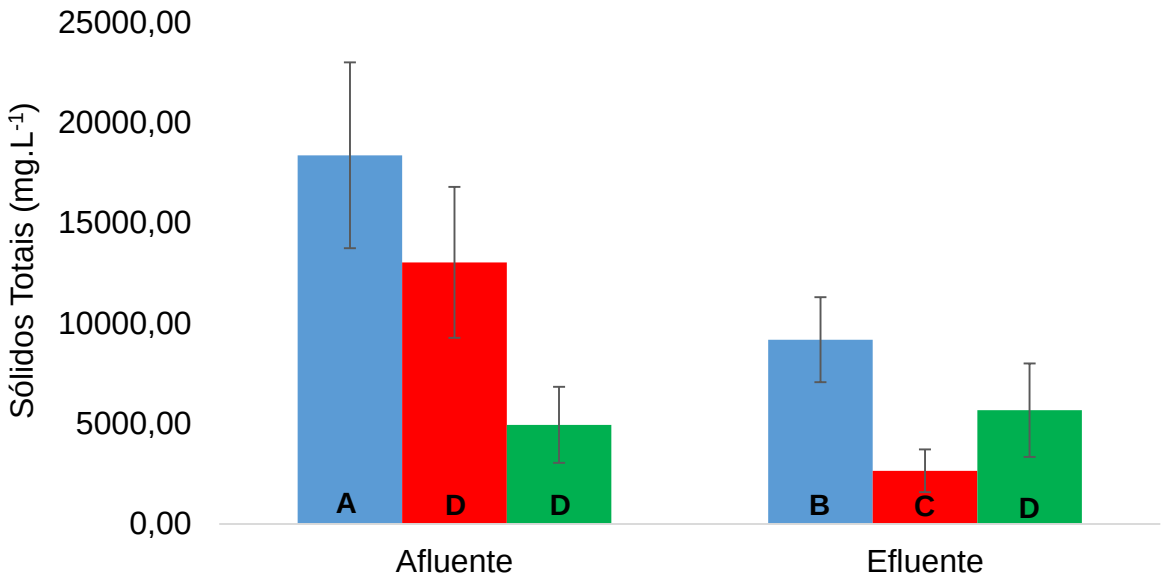


Figura 22. Valores médios de Sólidos Totais afluente e efluente. Sólidos Totais (■); Sólidos Totais Voláteis (■); Sólidos Totais Fixos (■).

*As médias representadas pelo mesmo o conjunto de letras não diferem entre si pelo teste de Tukey (α=5%).

De forma a corroborar a capacidade do sistema em remover material orgânico biodegradável foi analisada a eficiência de remoção em termos de DQO filtrada, equivalente à fração solúvel da matéria orgânica. O resultado demonstrado na Figura 23 indica remoção média de 85±8% de DQO_f (valores médios de DQO_f afluente e efluente de respectivamente 14,8±1,4 $g.L^{-1}$ e 2,3±1,3 $g.L^{-1}$) da fração de material orgânico solúvel. Deve-se ressaltar que a fração orgânica dos sólidos em

suspensão (SSV) pode ficar parcialmente retida no reator, o que implica em carga orgânica no sistema.

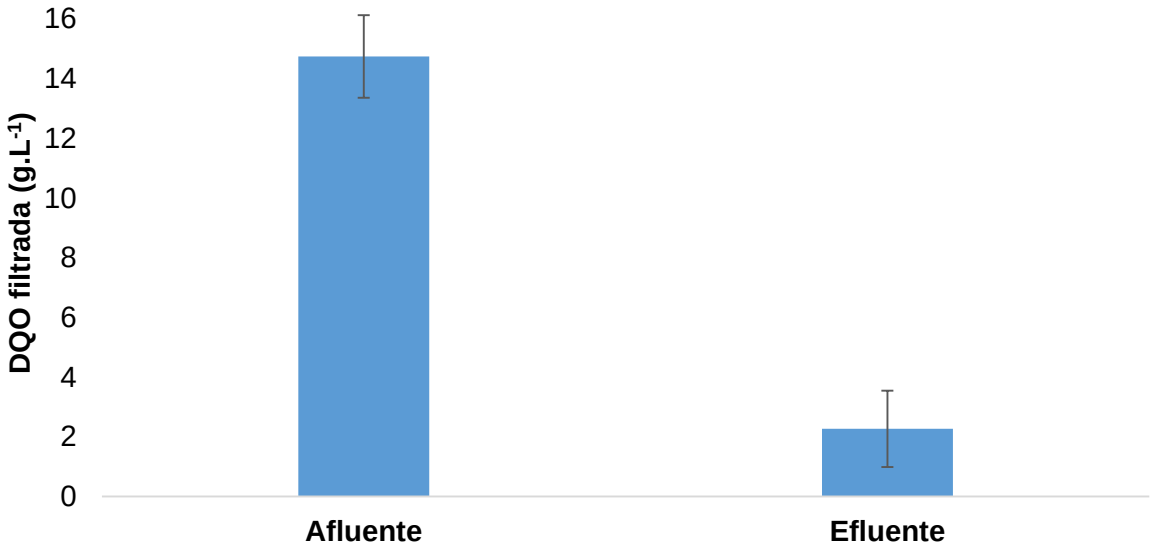


Figura 23. Média da DQO solúvel afluente e efluente do reator.

5.3 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÍONS PRESENTES NA VINHAÇA

5.3.1 Metabolismo anaeróbio

As concentrações de íons no afluente ao reator durante o período operacional foram analisadas visando avaliar sua interferência no desenvolvimento do processo de degradação anaeróbia da matéria orgânica. Foram efetuadas análises em cromatógrafo de íons para quantificação dos seguintes parâmetros: cloreto, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio e sulfato.

Na

Tabela 15 está apresentada a síntese dos resultados obtidos durante os primeiros 200 dias do período operacional, com valores médios afluente e efluente da concentração dos íons analisados. A utilização de vinhaças de diferentes fontes possivelmente justifica o elevado desvio padrão dos resultados obtidos no presente trabalho.

Tabela 15. Concentração de íons afluente e efluente ao reator ($mg.L^{-1}$).

	Sulfato	Cloreto	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Afluente	784±234	801±291	2364±2259	48±58	1308±874	173±196	351±373
Efluente	180±78	693±665	1081±1068	81±46	573±504	116±235	60±66

Inicialmente foi avaliada a toxicidade por sais em relação a sistemas anaeróbios. Normalmente esta é associada ao cátion, e não ao ânion do sal, com estudos recentes demonstrando que as concentrações inibidoras podem se situar em patamares elevados, desde que a biomassa passe por uma etapa de adaptação (Lettinga *et al*., 1996). Pode-se inferir que as concentrações de entrada de sódio e potássio se apresentavam em certos momentos como inibidoras em relação ao processo biológico. Já para os íons cálcio e magnésio, a concentração afluente encontra-se na faixa considerada estimuladora (Tabela 16).

Tabela 16. Concentrações estimuladoras e inibidoras de cátions.

Cátion	**Concentração (mg/L)**		
	Estimuladora	Moderadamente Inibidora	Fortemente Inibidora
Cálcio	100 a 200	2500 a 4500	8000
Magnésio	75 a 150	1000 a 1500	3000
Potássio	200 a 400	2500 a 4500	12000
Sódio	100 a 200	3500 a 5500	8000

Fonte: McCarty (1964).

Os dados operacionais comprovaram que a presença de sulfato na vinhaça provocou alteração da rota metabólica no reator UASB, com formação não somente de metano, mas também de sulfeto de hidrogênio por meio da redução de sulfato. Com o objetivo de avaliar a magnitude da interferência do sulfato no processo anaeróbio foi plotado o gráfico da Figura 24.

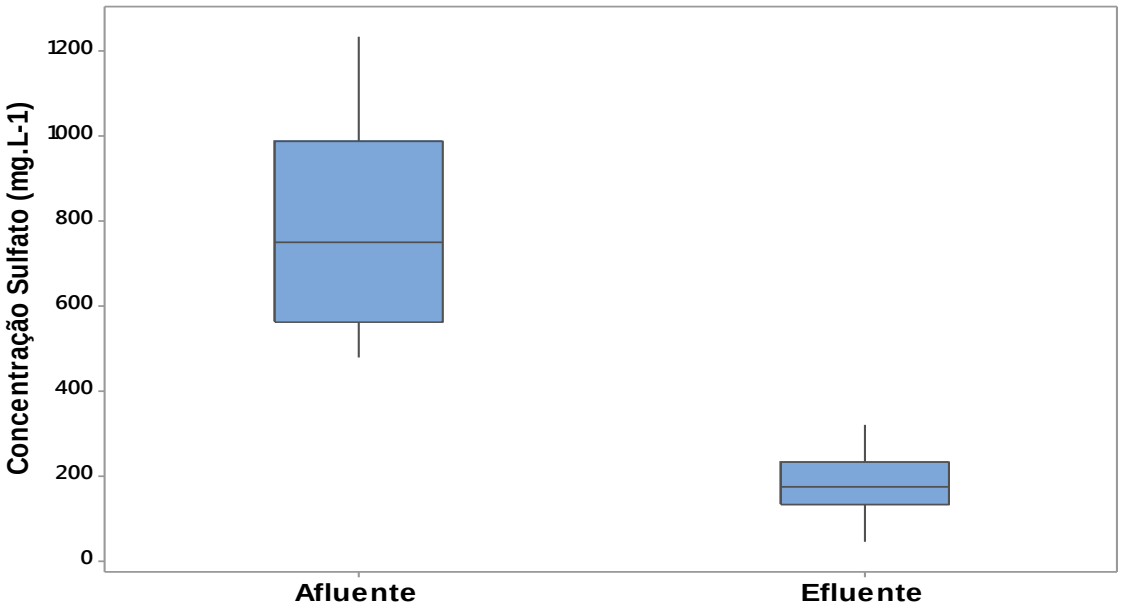


Figura 24. Variação da concentração de sulfato afluente (♦) e efluente (■) no período operacional.

Da avaliação dos 200 dias iniciais de operação (Figura 24), calculou-se que os valores médios de sulfato afluente e efluente foram respectivamente 784±244 e 181±79 $mg.L^{-1}$, o que corresponde a uma remoção média de 75±12%.

A estimativa da DQO utilizada para redução do sulfato presente no despejo pode ser feita através da seguinte relação: 1 mol de SO_4^{2-} requer dois moles de oxigênio para sua redução a sulfeto. Portanto, cada 96 gramas de SO_4^{2-} presentes no despejo consomem 64 gramas de DQO (relação 1,5 SO_4^{2-} : 1,0 DQO).

O reator reduziu 591 $mg.L^{-1}$ de sulfato em média no período operacional. A partir da média de vazão do reator (9,7 $L.d^{-1}$), infere-se que a carga de 5,73 $g.d^{-1}$ de sulfato foi removida pelo reator. Por fim, pode-se concluir que 3,82 $g.d^{-1}$ de DQO foram utilizados na redução de sulfato no reator durante os 200 dias de operação.

A partir da eficiência de produção média de metano do sistema (0,24 $LCH_4.g^{-1}$DQOremovida), estima-se que em média 0,92 $L.d^{-1}$ de metano deixaram de ser produzidos em função do estabelecimento da sulfetogênese no reator. Como o reator produziu em média, durante os 200 dias primeiros de operação, 51,8 L $CH_4.d^{-1}$, conclui-se que a produção de metano poderia ser de 52,7 $L.d^{-1}$ no período. Portanto, a redução de sulfato diminuiu em 1,8% a produção metanogênica.

5.3.2 Impactos ambientais da disposição da vinhaça após tratamento anaeróbio

A verificação da qualidade da vinhaça em relação à composição iônica possibilita também avaliar o potencial de impacto de seu lançamento no solo e em cursos d'água. Nota-se que com exceção do sulfato, removido biologicamente no sistema, os íons cloreto, magnésio, cálcio, potássio e sobretudo sódio também sofreram diminuição, provavelmente devido a fatores físicos como adsorção pela biomassa e sedimentação. Em relação ao sódio, verificou-se 54% de redução da média e 52% do desvio padrão no efluente ao reator.

Considerando os impactos adversos na cana-de-açúcar, Joshi e Naik (1980) estudaram a toxicidade de diferentes íons na plantação, a fim de estabelecer um grau decrescente de toxicidade, da seguinte maneira: SO_4^{2-}> Na^+ > Cl^- > Mg^{+2}. Como já abordado, a salinização compreende o principal efeito adverso consequente da aplicação de águas residuárias em áreas de plantio, de modo que vários impactos podem ser prevenidos pela análise da água residuária em relação à condutividade elétrica, sendo que tais problemas ocorrem na seguinte condição: CE > 3 $dS.m^{-1}$ (WHO, 2006).

Em resumo, sais de sulfato inibem o crescimento da cana-de-açúcar e a síntese de clorofila, assim como geram decréscimo no acúmulo de potássio e cálcio. Concentrações de sulfato excessivas são normalmente encontradas na vinhaça (melaço), o que também pode contribuir para a geração de odores desagradáveis, devido à anaerobiose, que gera sulfeto via redução do sulfato. A média de sulfato no efluente do reator UASB foi de 180 $mg.L^{-1}$, valor de concentração não deletério à cultura de cana-de-açúcar.

Os limites recomendados para cloreto em águas residuárias para irrigação são similares aos estabelecidos para cloro livre, atingindo concentrações inferiores a 1 $mg.L^{-1}$ (USEPA, 2004), entretanto, devem ser verificadas a sensibilidade de plantas específicas a concentrações menores que 0,05 $mg.L^{-1}$, revelando deficiências na absorção de nutrientes essenciais, tais como potássio e enxofre (Cruz et al., 2006) e perda de biomassa em plantas. Como a média de cloreto no efluente foi de 693 $mg.L^{-1}$, seu despejo pode causar impactos no desenvolvimento da cana-de-açúcar.

Atenção especial deve também ser direcionada à presença de sódio na vinhaça, devido à ocorrência de sodificação do solo, na qual íons de sódio agem como agentes dispersivos prejudicando a agregação do solo. Como consequência do efeito descrito, a presença de sódio obstrui os poros do solo e reduz a infiltração de água (Tejada e Gonzalez, 2006; Tejada et al., 2007).

A ocorrência de sodificação pode ser prevista pelo uso da razão sódio:cáldio (Na:Ca) e da taxa de adsorção de sódio (relação entre as concentraçãos de sódio, cálcio e magnésio na água de irrigação). Impactos significantes podem ser esperados com Na:Ca maior que 3 e taxa de adsorção de sódio maior que 10 (USEPA, 2004; WHO, 2006). Como o efluente do reator UASB apresentou em média 18 para a razão Na:Ca, deve-se ressaltar que a presença de sódio também poderia acarretar efeitos deletérios à cultura de cana-de-açúcar, em caso de fertirrigação da vinhaça utilizada no presente trabalho.

Também é possível restringir a prática da fertirrigação com vinhaça pela presença de íons em águas subterrâneas utilizadas para fins de abastecimento. Segundo a lista de parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, com seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) (Brasil, 2008), para cada um dos usos considerados como preponderantes, foi confeccionada a Tabela 17. A presente norma dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas.

Tabela 17. Valores máximos permitidos para íons em águas subterrâneas.

Parâmetro	**Usos preponderantes da água ($mg.L^{-1}$)**			
	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
Cloreto	250 (1)	-	100 - 700	400
Sódio	200 (1)	-	-	300
Sulfato	250 (1)	100	-	400

Nota: (1) Efeito organoléptico.

Os valores médios de concentração efluente ao reator para sulfato, cloreto, sódio e cálcio foram respectivamente: 180±78, 693±665, 1081±1068 e 60±66 $mg.L^{-1}$. Segundo todas as restrições apresentadas neste item, independente do tratamento no reator UASB, íons como cloreto, sódio e cálcio torna inviável a disposição final da vinhaça efluente no que diz respeito a geração de passivos ambientais. Como foi

estabelecida a remoção biológica de sulfato no reator, com considerável remoção do íon, a concentração média efluente atendeu ao parâmetro (consumo humano), porém continua a apresentar risco relacionado à emanação de odores.

Pode-se concluir que a avaliação da vinhaça de cana-de-açúcar, segundo sua composição iônica, fornece dados fundamenteis para valiação dos impactos da fertirrigação, sendo este normalmente classificado como benéfico ao ambiente. No presente item foram abordados o monitoramento da presença de íons por análise de condutividade elétrica, os efeitos da concentração excessiva de sais no solo e na água em função da disposição de vinhaça, assim como os valores máximos permitidos para íons em águas subterrâneas em função de seu uso.

Embora a avaliação do desempenho do reator UASB em termos de remoção de íons não tenha sido incluída como objetivo do trabalho, a intenção em se abordar tal assunto foi de explicitar a importância do monitoramento correto dos parâmetros que caracterizam a vinhaça.

5.4 GERAÇÃO DE BIOGÁS

Da análise do volume produzido e da composição do biogás, gerado a partir da conversão da matéria orgânica pelo processo anaeróbio, foram obtidos resultados em função das COV aplicadas (Figura 25). Durante o período operacional, o reator produziu uma vazão média de biogás de 76,7±31,2 $L.d^{-1}$, enquanto que 48,7±18,6 $L.d^{-1}$ corresponderam ao gás metano. No período de 150 a 170 dias de operação, com COV de 4,1 a 5,6 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ (Período A), observou-se a maior produção média de metano, com valor de 79,6±9,4 $L.d^{-1}$, considerada a CNTP.

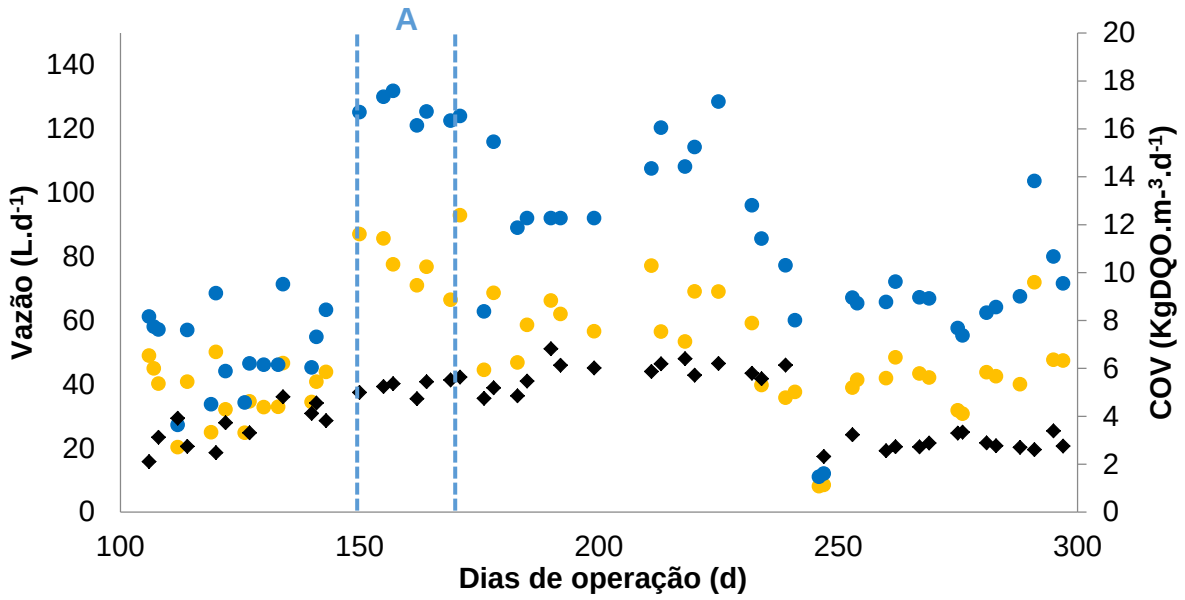


Figura 25. Variação temporal da vazão de Biogás (●) e metano (●) em função da COV aplicada (♦).

Os dados apresentados na Figura 26 demonstram a consequência da aplicação de maiores valores de carga afluente na fração de metano do biogás produzido no reator. Até o 180º dia de operação o biogás produzido apresentou média de 70±7% de metano (Período A: COV 1 a 5,6 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$). A partir da aplicação de maiores cargas (Período B: COV 5 a 7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$), entre o 183º e o 239º dia de operação, a média da fração de metano sofreu diminuição (58±9%), atingindo seu valor diário mínimo de 46% quando o sistema sofreu a sobrecarga orgânica que ocasionou a interrupção de sua alimentação. Deve-se ressaltar que após a sobrecarga o biogás chegou a apresentar 73% de metano, no entanto, no 276º de operação a fração de metano teve nova queda atingindo 55%, graças à nova tentativa de aumento de carga aplicada. É evidente que o reator, nos últimos 60 dias de operação, apesar de demonstrar eficiência na produção de biogás, ainda não tinha alcançado a estabilidade que apresentara nos 180 primeiros dias de operação.

Comprova-se que assim como os demais parâmetros analisados, a fração de metano no biogás além de representar um meio de recuperação energética da vinhaça, se mostrou como o mais importante instrumento de avaliação da qualidade do processo anaeróbio perante ao objetivo do trabalho.

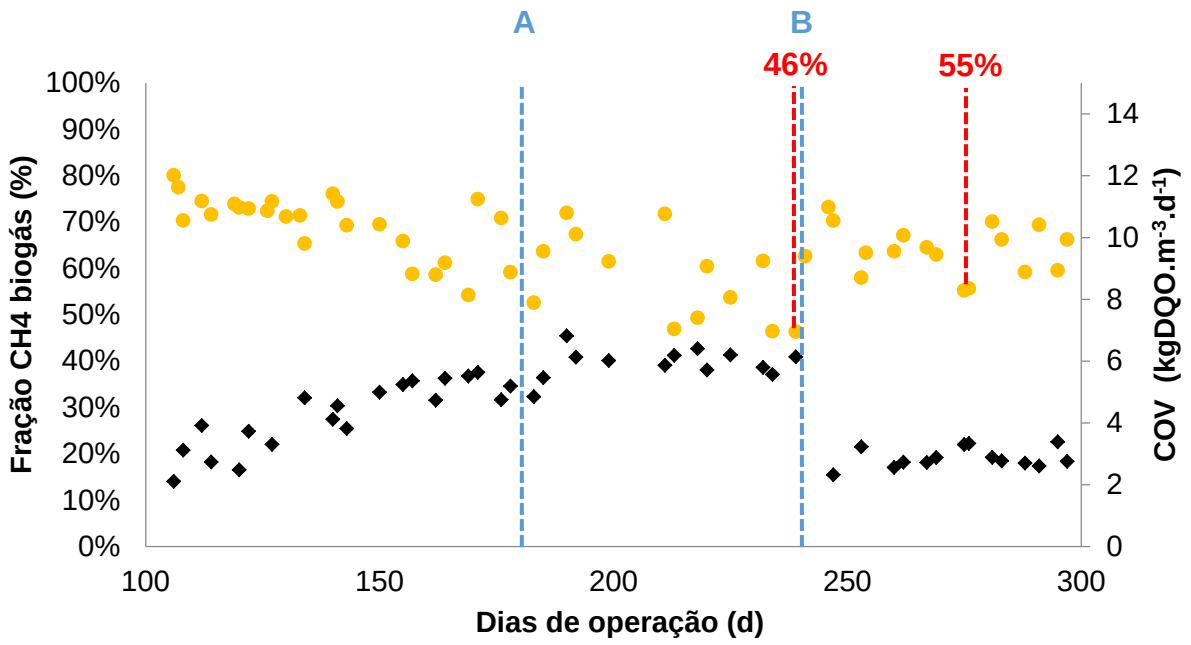


Figura 26. Variação temporal da fração de metano no biogás (●) em função da COV aplicada (♦).

A Figura 27 apresenta a análise da distribuição dos dados de vazão de metano segundo intervalos de COV aplicados. De 1 a 5,6 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ notou-se que 50% dos dados situam-se entre Q1 (33,6 $LCH_4.d^{-1}$) e Q3 (69,7 $LCH_4.d^{-1}$), com valor máximo de 92 e mínimo de 20 $LCH_4.d^{-1}$. Já referente ao intervalo de 5 a 7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ pode-se observar que Q1 foi igual a 50 e Q3 a 67,6 $LCH_4.d^{-1}$, com valores máximo e mínimo de respectivamente 35 e 77 $LCH_4.d^{-1}$. Apesar de maiores cargas orgânicas, e consequentemente mais DQO disponível para conversão em metano ter sido disponibilizada no intervalo de 5 a 7 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$, houve queda na eficiência do sistema anaeróbio. Neste intervalo de cargas pode ser observada maior mediana e menor desvio padrão, logo o mesmo apresenta melhor geração de metano que o intervalo de 1 a 5,6 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$.

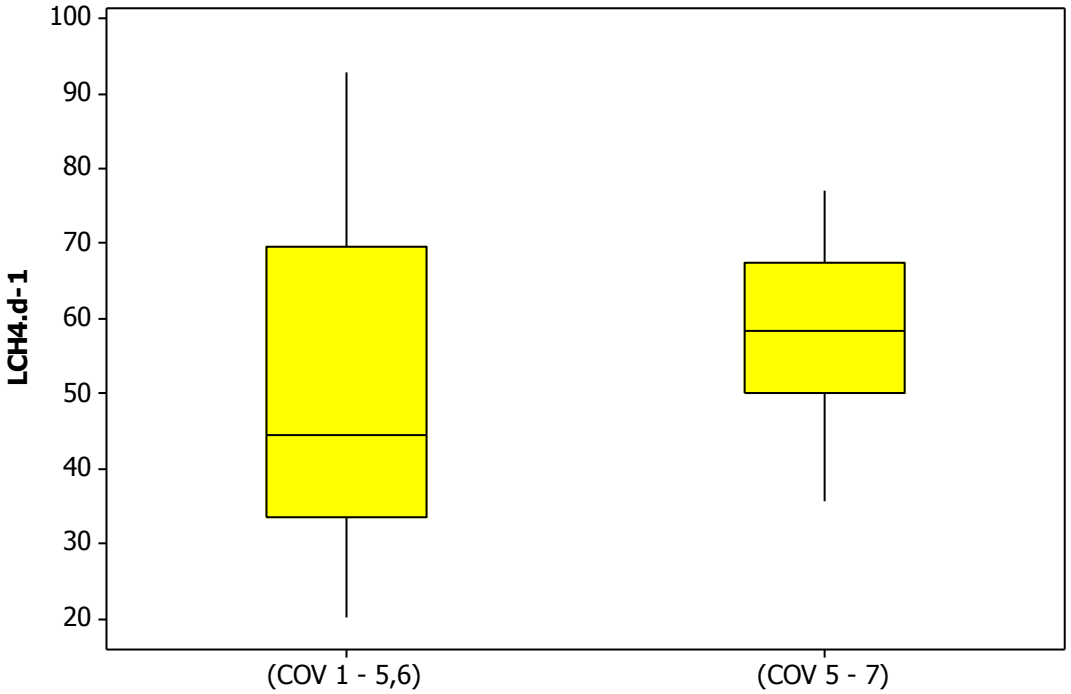


Figura 27. Gráfico *Box-plot* da distribuição das vazões de metano por intervalos de carga aplicada.

Na Figura 28 foi apresentada a avalição da produção de metano em função da COV removida, de forma a verificar a relação entre o desempenho do sistema na remoção de DQO aplicada e a produção de metano. Os dados indicam que no período de maior produção de metano (Período A: 150º ao 170º dia de operação), a produção média de metano por carga orgânica removida foi próxima à remoção por carga aplicada, indicando elevada eficiência na degradação anaeróbia da vinhaça. O valor da produção de metano para esse período foi de 250±30$LCH_4.kg^{-1}$DQOaplicada e 290±34$LCH_4.kg^{-1}$DQOremovida (rota de remoção metanogênica).

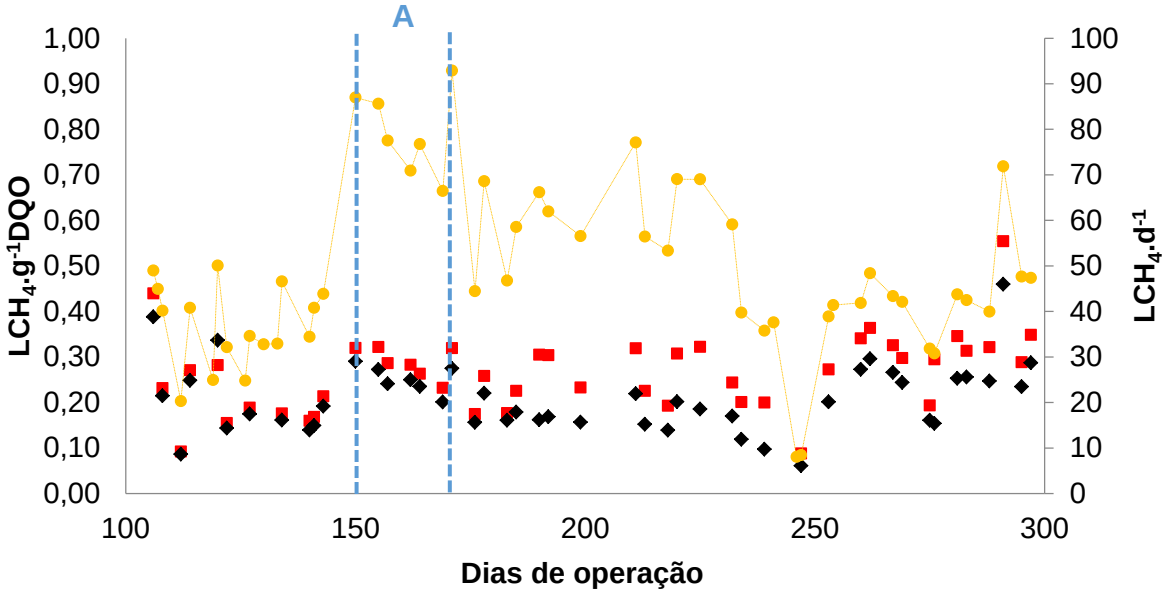


Figura 28. Variação temporal de produção de metano por carga orgânica aplicada e removida. $LCH_4.g^{-1}DQO$removida (■); $LCH_4.g^{-1}DQO$aplicada (♦); $LCH_4.d^{-1}$ (●).

A avaliação da influência da variação de cargas afluentes na produção de metano também foi investigada por Montalvo (2010). O autor utilizou dois reatores anaeróbios de leito fluidizado, alimentados com águas residuárias provenientes de vinícola. Foi investigado o efeito da concentração da DQO afluente no rendimento de metano (volume de metano produzido por grama de DQO). Por meio da variação de concentração afluente de 1 a 24 $g.L^{-1}$ DQO e tempo de detenção hidráulica fixo em 1 dia (COV de 1 a 20 $kgDQO.m^{-3}.d^{-1}$), concluiu que o rendimento de metano, o qual expressa o volume de metano produzido por grama de DQO adicionada ao reator, independe da concentração afluente, em situações que não foi estabelecida a inibição por compostos fenólicos.

No trabalho desenvolvido por UELLENDAHL e AHRING (2010), diferentes condições operacionais foram testadas em reatores UASB em escala piloto. Os maiores rendimentos em metano ($LCH_4.kg^{-1}DQO$aplicada), para condição mesofílica, foram obtidos com carga de 15,4 $KgDQOm^{-3}.d^{-1}$, e a produtividade ótima de metano ($1200LCH_4.m^{-3}d^{-1}$) foi obtida em carga 13,6 $KgDQOm^{-3}.d^{-1}$. A alta produção de biogás em cargas baixas, comparadas a outros trabalhos, pode ser atribuída à suficiente imobilização da biomassa ativa nessas condições. O sistema de lodo foi caracterizado por baixo desempenho em situações de COV elevada.

5.4.1 Rendimento energético

O rendimento energético do reator foi avaliado entre 150 e 170 dias de operação, período de maior produção média de metano por carga removida (79,6±9,4 $L.d^{-1}$, considerada a CNTP). Os valores de vazão afluente e COV médios para o período foram respectivamente 16 $L.d^{-1}$ e 5,2 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$.

Para a avaliação teórica da produção de metano e da geração de energia, foram utilizados os valores médios dos seguintes parâmetros no período: DQO removida média (275,5 $g.d^{-1}$), temperatura média (23,3ºC), porcentagem de metano no biogás (63%).

De acordo com Andreoli *et al.* (2007), biogás com 70% de metano tem uma potência calorífica de aproximadamente 23380 $kJ.m^{-3}$ (6,5 $kWh.m^{-3}$). A partir do volume médio produzido no reator de estudo de 79,6 L $CH_4.d^{-1}$ e considerando 30% de eficiência de um motor a combustão, o reator produziria neste 0,52 kWh por dia (15,5 kWh por mês). Para efeito de comparação, uma residência econômica, com 4 ocupantes consome em média 100kWh por mês.

Considerando o consumo mensal per capita de 25 kWh por mês, e relacionando o volume do reator em estudo com o volume médio de metano produzido, estima-se que seria necessário um reator de 210 L para produzir a energia necessária para a demanda de uma pessoa. Dessa maneira, uma unidade de 20 m^3 atenderia a demanda energética de uma comunidade com 100 pessoas.

Com a obtenção de melhores rendimentos em termos de metano por carga orgânica aplicada pode-se prever uma melhoria na relação entre o volume útil do reator UASB e sua produtividade energética.

5.5 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

As imagens obtidas pelo método de MEV permitiram observar as mudanças na morfologia do grânulo anaeróbio, e assim inferir sobre os efeitos da variação da carga orgânica aplicada ao sistema. O desempenho e a estabilidade do processo em um reator UASB são usualmente avaliados por análises físico-químicas de amostras de água residuária afluente e efluente ao reator, assim como pela quantificação de sólidos voláteis de amostra de lodo anaeróbio. Entretanto, problema operacionais severos não podem ser corretamente esclarecidos apenas por esse monitoramento de rotina; portanto, análises mais profundas relacionadas à manta de lodo, como por exemplo da estrutura do grânulo, são requeridas (Del Nery et al., 2008). A Figura 29 apresenta uma imagem da superfície do grânulo; a área destacada indica o ponto de foto escolhido para análise da superfície do grânulo.

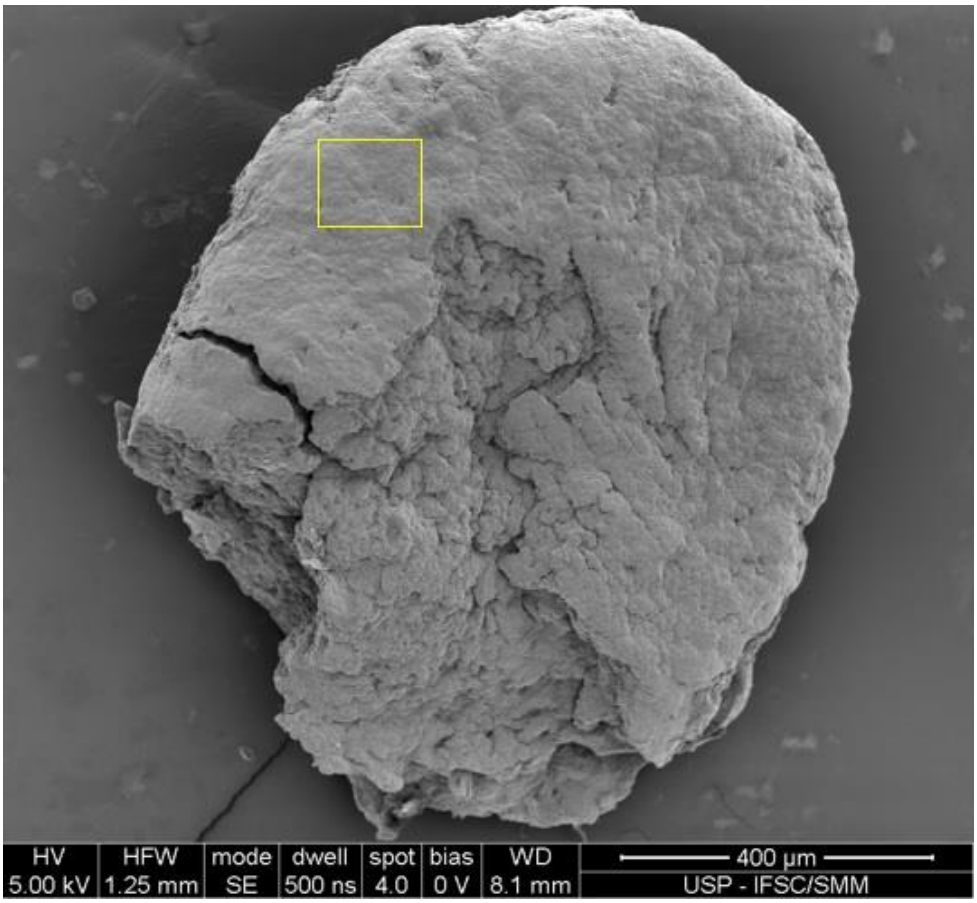


Figura 29. Imagem da superfície completa do grânulo.

A Figura 30 contém a imagem do corte do grânulo; as áreas destacadas por escala de dimensão indicam os pontos de fotos escolhidos para análise.

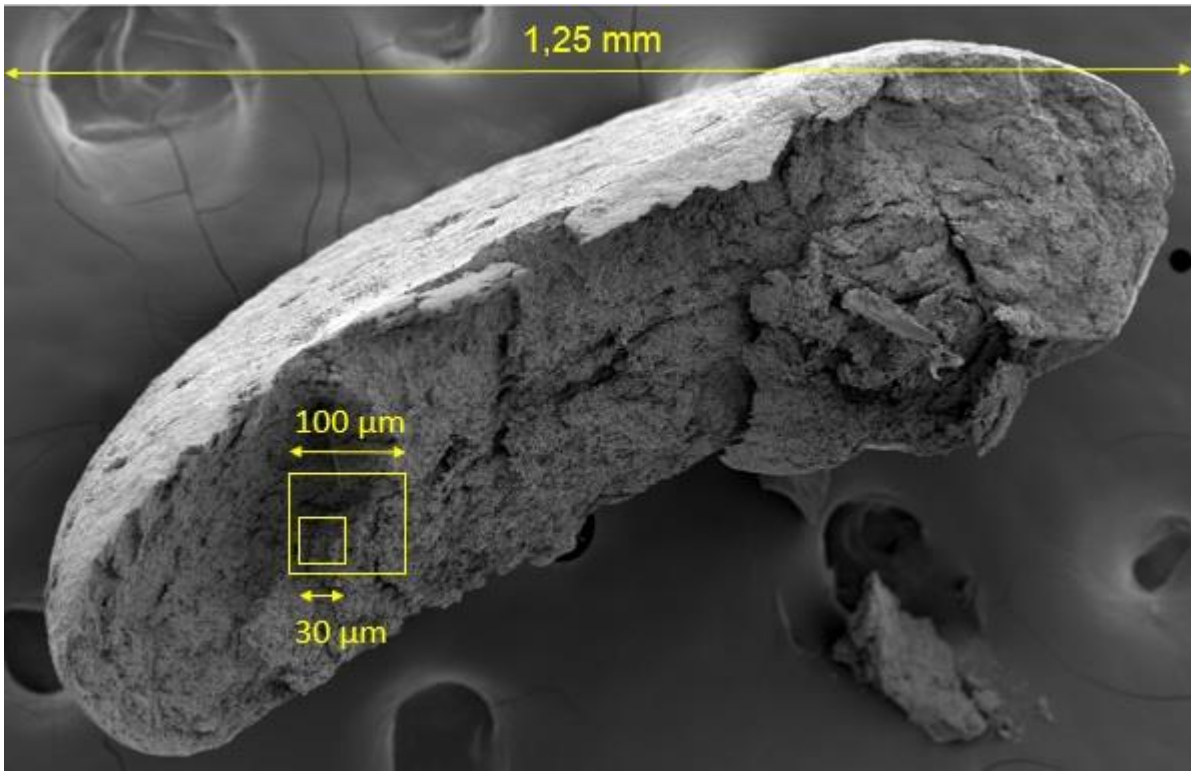


Figura 30. Imagem do corte do grânulo e das áreas de análise da morfologia.

Para todas as análises realizadas nos itens subsequentes, por meio das imagens microscópicas, seguiu-se a ordem das amostras: inóculo, biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1} e COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}.

Na Figura 31 estão presentes imagens da superfície dos grânulos.

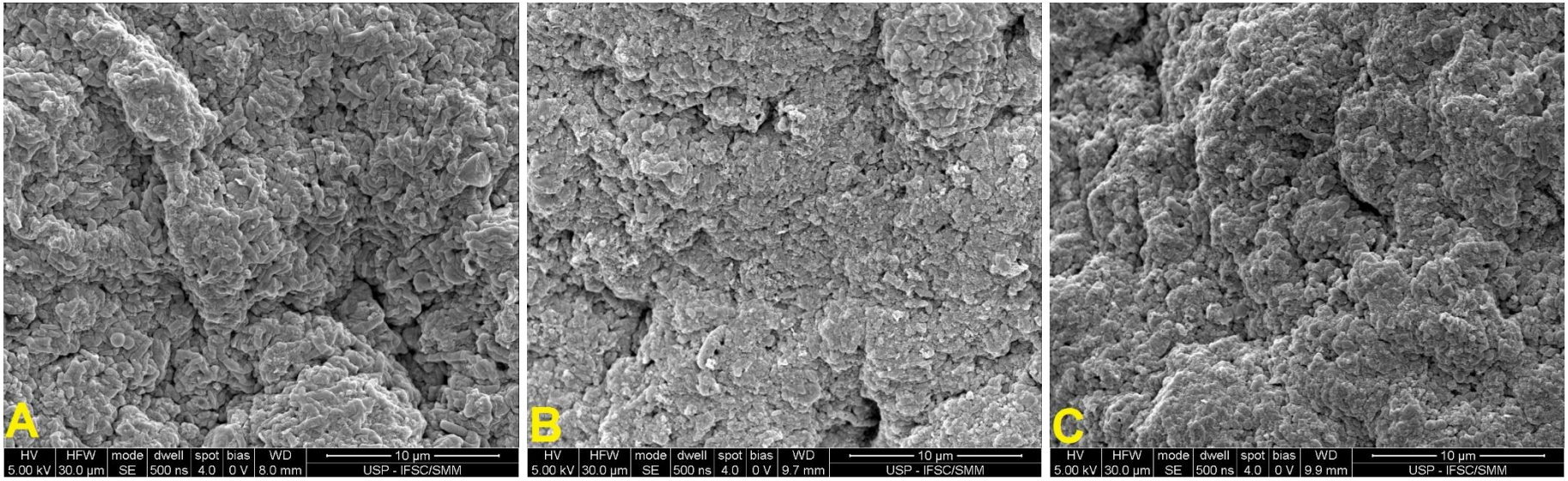


Figura 31. Imagens da superfície do grânulo: (a) inóculo; (b) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (c) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}.

De acordo com a Figura 31 A, na superfície do grânulo de inóculo predominaram células microbianas na forma de bacilos. As superfícies dos grânulos submetidos às cargas 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1} e 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1} (Figura 31 B e C) mostram um recobrimento de material polimérico por entre as células.

Deve ser ressaltado que o método de MEV para análise da superfície do grânulo não permite que os bacilos sejam diferenciados fisiologicamente, entre os microrganismos hidrolíticos, acidogênicos ou metanogênicos. Não foi observada a presença da arquea metanogênica, *Methanosaeta,* nas superfícies dos grânulos.

A Figura 32 apresenta as imagens dos cortes dos grânulos, em escala de dimensão de 1,25 mm.

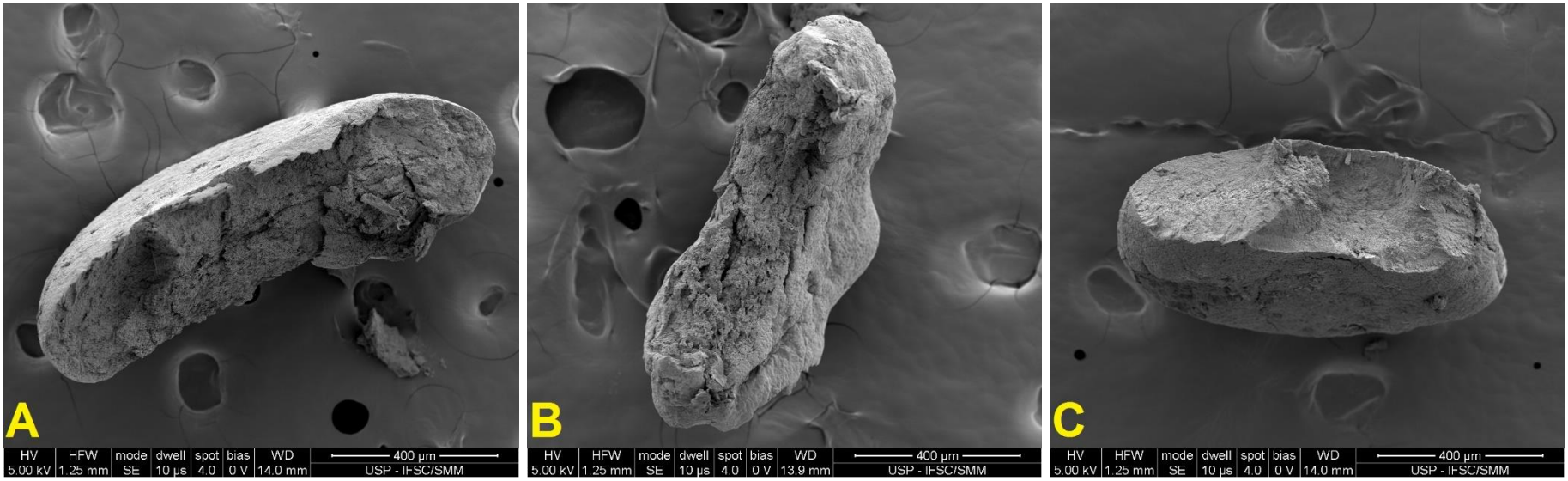


Figura 32. Imagens dos cortes do grânulo: (a) inóculo; (b) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (c) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}.

Da análise das imagens do corte do grânulo constatou-se inicialmente que sua integridade física foi mantida independente da variação das cargas aplicadas, e não foi observada desenvolvimento de *hollow core* (grânulo ôco). Segundo DEL NERY, et al. (2008) grânulos podem desenvolver *hollow core* devido à dificuldade de difusão do substrato, possivelmente em consequência do grande tamanho das partículas e de baixa carga orgânica aplicada ao lodo no sistema.

Na Figura 33 são apresentadas imagens dos cortes do grânulo em escala de dimensão de 100 µm.

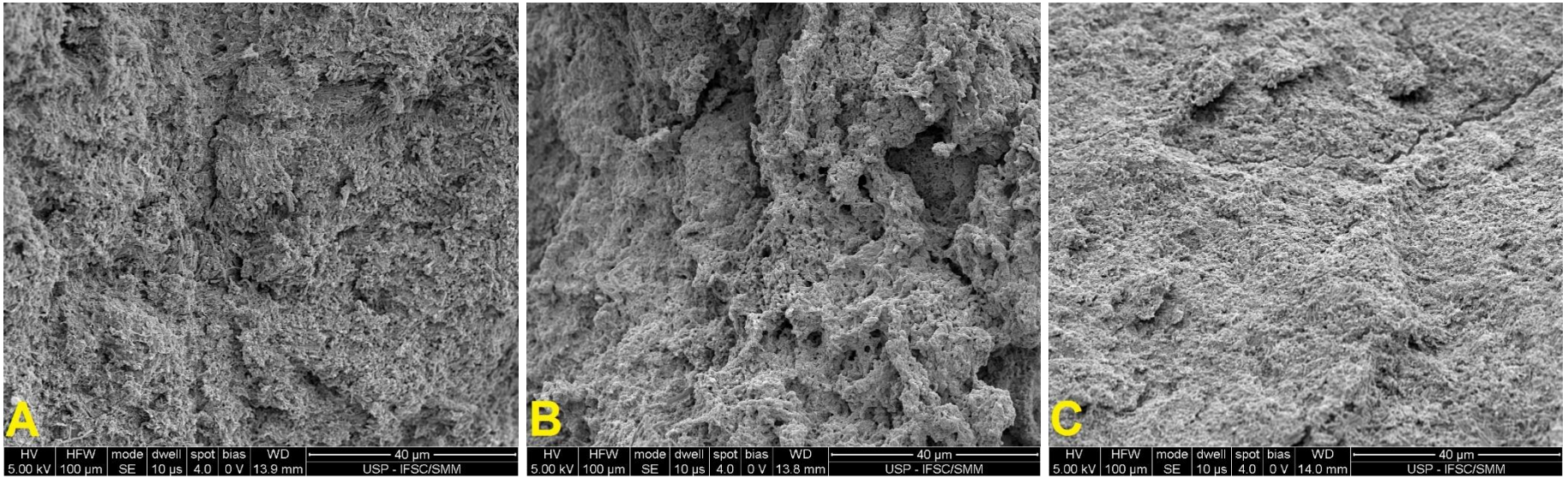


Figura 33. Imagens dos cortes do grânulo: (A) inóculo; (B) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (C) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}.

De acordo com a Figura 33 não foi observado estratificação das morfologias ao longo da estrutura do grânulo. Supostamente a aplicação de COV 5 Kg DQO.m^{-3}.d^{-1} resultou em alteração na integridade morfológica. Já em COV 2,5, na qual o sistema apresentou melhores condições referentes à remoção de matéria orgânica e produção de biogás, tais alterações não foram observadas (Figura 33 B).

Por fim, na Figura 34 podem ser observados os cortes do grânulo em escala de dimensão de 10 µm.

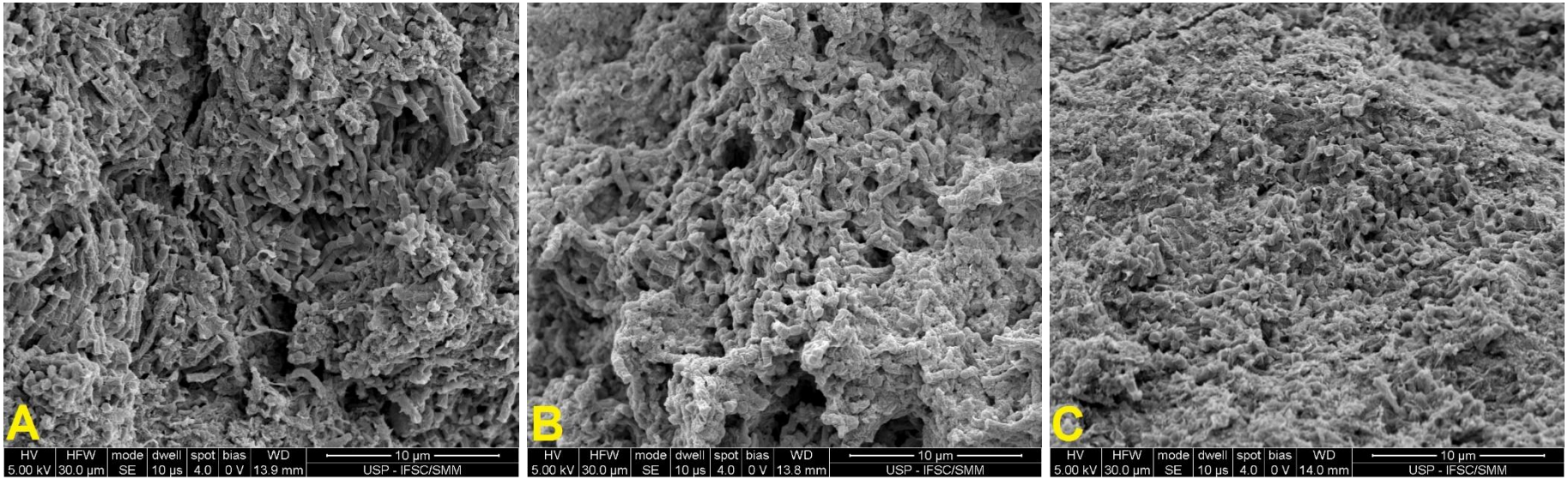


Figura 34. Imagens dos cortes do grânulo: (A) inóculo; (B) biomassa submetida a COV 2,5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}; (C) biomassa submetida a COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}.

Nas imagens com menor escala de dimensão foi possível corroborar as análises anteriores, nas quais ocorreu perda da integridade morfológica das células de *Methanosaeta* em COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1} (Figura 34 C), devido a compactação das estruturas em função de material polimérico.

Pode-se concluir que os bacilos e cocos predominaram na superfície do grânulo, entretanto não houve estratificação das diferentes morfologias em seu interior. Tal fato indica a possibilidade de ocorrência de metanogênese não apenas no núcleo, mas também em regiões mais próximas à superfície do grânulo.

6 CONCLUSÕES

O reator UASB apresentou desempenho estável, com valor médio de eficiência de remoção de DQO de 92±4,4%, para cargas aplicadas entre 0,7 e 4,8 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$. A maior produção média de metano observada durante o período operacional foi 5 $m^3CH_4.m^{-3}$ de vinhaça aplicada para cargas orgânicas entre 4,1 e 5,6 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$. A produção de biogás apresentou valor médio de metano de 70±7% para 1,0 a 5,6 Kg $DQO.m^{-3}.d^{-1}$.

A operação do reator com cargas aplicadas acima de 5,6 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ gerou menor produção de biogás, redução na porcentagem de metano e aumento relativo da carga de ácidos voláteis efluente, assim como queda na eficiência de remoção de DQO. A redução e variação na eficiência de remoção de DQO (60±13%) ocorreu para COV acima de 5,4 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$. Entre 5,6 e 7 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$ o valor médio da concentração de ácidos voláteis foi de 1350±390 $mg.L^{-1}$, juntamente a queda na fração de metano para 58% e desvio padrão 9%.

Também foi observado que de maneira geral, com o incremento das cargas orgânicas volumétricas (0-2 para 4-6 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$), ocorreu o aumento da concentração dos ácidos acético (55±70 para 216±120 $mg.L^{-1}$), propiônico (26±27 para 165±150 $mg.L^{-1}$) e butírico 4±7 para 60±18 $mg.L^{-1}$).

Com carga máxima aplicada (7 $KgDQO.m^{-3}.d^{-1}$), o efluente apresentou 9,8 $g.L^{-1}$ de DQO total e 2,34 $gHac.L^{-1}$ de ácidos voláteis por titulação; referente a sólidos a perda no efluente foi: 2940 mg $SST.L^{-1}$, 2300 mg $SSV.L^{-1}$ e 1400 mg $SDV.L^{-1}$. Estima-se que os valores de DQO relativa a SST, SSV, SDT e AGV foram, respectivamente: 4,2 $g.L^{-1}$, 3,3 $g.L^{-1}$, 2 $g.L^{-1}$ e 2,2 $g.L^{-1}$. Pode-se afirmar que o desequilíbrio no processo anaeróbio, além de gerar acúmulo de ácidos no sistema,

ocasionou perda de sólidos no efluente. A queda na eficiência de remoção de DQO do reator, quando submetido a cargas de 5,3 a 7 kgDQO.m^{-3}.d^{-1}, ocorreu sobretudo devido ao decréscimo da capacidade do sistema anaeróbio em converter matéria orgânica e produtos intermediários em metano.

Conclui-se que a manutenção de alta eficiência de remoção de compostos orgânicos e produção de biogás, no reator UASB piloto modificado, alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar (DQO de 20 g.L^{-1}), dependeu do controle da variação de cargas orgânicas aplicadas. O acréscimo dos valores de carga aplicada até COV máxima de 7 kgDQO.m^{-3}.d^{-1} foi realizado com base no monitoramento do reator por meio da relação entre os parâmetros: eficiência de remoção de DQO, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, razão Prop:Ac e qualidade do biogás.

Referente aos estudos específicos realizados foi possível concluir:

- Da avaliação do reator em termos de produção de biogás e energia, sob condição de reduzida vazão afluente e carga (16 L.d^{-1} e 5,2 KgDQO.m^{-3}.d^{-1}), demonstra-se o potencial de produção de energia para sistemas anaeróbios em escala plena alimentados com efluente de alta carga orgânica. Na mesma condição de rendimento energético um reator de 1000 m³ produziria energia para suprir a demanda de aproximadamente 1200 residências econômicas com 4 ocupantes;

- A razão entre as concentrações de ácido propiônico e ácido acético (Prop:Ac) permitiu avaliar que valores acima de 0,8 indicaram instabilidade no processo anaeróbio. Esta razão apresentou maior variação dentre todos os parâmetros de monitoramento durante o período operacional, assim como antecipou os demais em relação à identificação de desequilíbrios no processo anaeróbio;

- Por meio da avaliação das análises microbiológicas feitas, pode-se afirmar que ocorreu perda da integridade morfológica das células de *Methanosaeta* em COV 5 Kg DQO.m^{-3}.dia^{-1}, assim como notou-se recobrimento polimérico na superfície do grânulo em decorrência de

maiores cargas aplicadas, o que supostamente pode comprometer a taxa de transferência de massa.

- Comprovou-se que a presença de sulfato na vinhaça provocou alteração da rota metabólica no reator UASB, com formação de sulfeto por meio da redução de sulfato. O reator reduziu 591 $mg.L^{-1}$ de sulfato em média no período operacional, e pode-se estimar que 3,82 $g.d^{-1}$ de DQO foram utilizados, e com isso 0,92 $L.d^{-1}$ de metano deixou de ser produzido em função do estabelecimento da sulfetogênese no reator (1,8% da vazão média de metano no período operacional).

A presente pesquisa pode fornecer dados que corroboram a capacidade de sistemas anaeróbios para processamento de vinhaça na produção de biogás, assim como demonstrou sua eficiência na remoção de poluentes e consequente redução da carga poluidora. Por fim, destaca-se a razão Prop:Ac como um parâmetro com potencial de exploração em novas pesquisas. Ainda que sua finalidade como indicador de estabilidade do processo anaeróbio não seja comprovada, introduz um novo conceito na prevenção de problemas operacionais para reatores alimentados com substrato concentrado.

7 Recomendações para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, propõem-se as seguintes sugestões para melhoria na operação de reatores anaeróbios alimentados com vinhaça in natura:

- Avaliação da razão Prop:Ac como parâmetro indicador de qualidade do processo anaeróbio;

- Estudo da influência da vazão de gás produzida no regime hidrodinâmico do reator;

- Investigação da influência da quantidade de sólidos presentes na vinhaça na transferência de massa interna ao grânulo anaeróbio;

- Análise do desempenho de reatores operados com recirculação de efluente e comparação com a presente configuração.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁBALOS, M.A.; BAYONA, J.M.; PAWLISZYN, J. (2000) **Development of a headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acids in waste waters**. Journal of Chromatography A, v. 873, p. 107-115.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A. (2005) **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle.** Engenharia Sanitária Ambiental, v. 10, n. 2, p. 152-161.

ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M; FERNANDES, F. (2007). **Sludge Treatment and Disposal**. IWA Publishing, London, UK.

ARAÚJO, J. C. **Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado com esgoto sanitário sintético**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

BARRERA, E. L.; SPANJERS, H., ROMERO, O.; ROSA, E.; DEWULF, J. (2014) **Characterization of the sulfate reduction process in the anaerobic digestion of a very high strength and sulfate rich vinasse**. Chemical Engineering Journal, v. 248, p. 383–393.

BNDES e CGEE (2008). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável** / organização BNDES e CGEE. – Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p.

BORZACCONI, L., LÓPEZ, I., VIÑAS, M., 1995. **Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latin America**. Water Science Technology. 32, 105-111.

BRASIL, 2008. RESOLUÇÃO CONAMA N. 396, de 3 de abril de 2008. **Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das aguas subterrâneas e dá outras providências.**

BRAUN, R. AND HUSS, S. (1982). **Anaerobic filter treatment of molasses distillery slops**. Water Research, 16: 1167-1171.

BROWN, A.I.T., ROCHA, V.C., PIRES, E.C., DAMIANOVIC, M.H.R., DEL NERY, V. (2011). **Influência do carregamento orgânico, hidráulico e recirculação sobre o desempenho de reator UASB empregado no tratamento de vinhaça**. In: X LATIN American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion, Ouro Preto, MG, Brasil.

CARVALHO, A.R.; SCHLITTLER, F.H.M.; TORNISIELO, V.L. 2000. **Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água**. Química Nova, 23(5): 618-622.

CAVALCANTI, P. F. F. (2003). **Integrated Application of the UASB Reactor and Ponds for Domestic Sewage Treatment in Tropical Regions.** PhD. Thesis. Wagenigen, Wagenigen University. 139.

CHERNICHARO, C. A. de L. (1997). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios.** 2 ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Belo Horizonte.

CHRISTOFOLETTI, C. A., ESCHER, J. P., CORREIA, J. E., MARINHO, J. F. U., & FONTANETTI, C. S. (2013). **Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. Waste Management** (New York, N.Y.), 33(12), 2752–61.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento, agosto/2013 - Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: Conab 2014.

COPERSUCAR (1989). Cooperativa dos produtores de cana, açúcar e álcool do estado de São Paulo. Proálcool: fundamentos e perspectivas. Piracicaba, São Paulo, 121p.

COSTA F.J.C.B., ROCHA B.B.M., VIANA C.E., TOLEDO AC. **Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor**. Water Sci Technol 1986;18(12):135±41.

CRUZ, F.L.S., 2011. **Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético do Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

CRUZ, J.I., PORTUGAL, R.S., LUCENDO, M.C.H., ELIS, V.R., FACHIN, S.J.S., USTRA, A.T., BORGES, W.R., 2008. **Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade**. Revista Brasileira de Geofísica. 26, 481e492.

DEL NERY, V., GIANOTTI, E.P., DAMIANOVIC, M.H.Z., DOMINGUES, M.R., ZAIAT, M. (2008). **Granules characteristics of a plant scale upflow anaerobic sludge blanket reactors treating poultry slaughterhouse wastewater**. Bioresource Technology 99, 2018–2024.

DIAS, M. O. S., CUNHA, M. P., JESUS, C. D. F., ROCHA, G. J. M., PRADELLA, J. G. C., ROSSELL, C. E. V, BONOMI, A. (2011). **Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production?** Bioresource Technology, 102(19), 8964–71.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. **Volatile acids by direct titration**. Journal of Water Pollution Control Federation, v. 3, p. 356-365, 1961.

DJALMA NUNES FERRAZ JÚNIOR, A., WENZEL, J., ETCHEBEHERE, C., & ZAIAT, M. (2014). **Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packed bed reactors**. International Journal of Hydrogen Energy, 39(30), 16852–16862.

DRIESSEN W.J.B.M., TIELBAARD M.H., VEREIJKEN T.L.F.M. **Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process**. Water Sci Technol 1994;30(12):193±201.

ELEFSINIOTIS, D.G. WAREHAM, M.O. SMITH, 2005. **Effect of a starch rich industrial wastewater on the acid phase anaerobic digestion process**. Water Environ. Res. 77 (2005) 366–371.

EILERSEN, A.M.; HENZE, M.; KLOFT, L. (1995) **Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on denitrification in activated sludge**. Water Research, v. 29, p. 1259-1266.

ESPAÑA-GAMBOA, E., MIJANGOS-CORTES, J., BARAHONA-PEREZ, L., DOMINGUEZ- MALDONADO, J., HERNANDEZ-ZARATE, G., ALZATE-GAVIRIA, L., 2011. **Vinasses: characterization and treatments**. Waste Management. Res. 29, 1235e1250.

FERNADEZ, N., MONTALVO, S., BORJA, R., GUERRERO, L., SANCHEZ, E., CORTES, I., COLMENAREJO, M.F., TRAVIESCO, L., RAPOSO, F. (2008). **Performance evaluation of an anaerobic fluidized bed reactor with natural zeolite as support material when treating high-strength distillery wastewater**. Renewable Energy, 33, 2458-2466.

FERREIRA, L.F.R., AGUIAR, M.M., MESSIAS, T.G., POMPEU, G.B., LOPEZ, A.M.Q., SILVA, D.P., MONTEIRO, R.T., 2011**. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators.** Ecotoxicology and Environmental Safety, New York, v. 74, n. 1, p. 132-7, 2011.

FUESS, L.T., 2013. **Potencial contaminante e energético da vinhaça: riscos de contaminação ao solo e recursos hídricos e recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP.

FUESS, L. T., & GARCIA, M. L. (2014). **Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation.** Journal of Environmental Management, 145C, 210–229.

GONZALEZ, J.S., RIVERA, A., BORJAB, R., UNCHEZ, E. (1998)**. Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses**. International Biodeterioration e Biodegradation, 41, 127-131.

GUNKEL, G., KOSMOL, J., SOBRAL, M., ROHN, H., MONTENEGRO, S., & AURELIANO, J. (2006). **Sugar Cane Industry as a Source of Water Pollution – Case Study on the Situation in Ipojuca River, Pernambuco, Brazil**. Water, Air, and Soil Pollution, 180(1-4), 261–269.

HARPER, S.R., POHLAND, F.G. (1986**). Recent development in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment**. Biotechnology and Bioengineering, 23, 585-562.

HASSUDA, S. **Impactos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero de Bauru**. (s.l.): Dissertação de Mestrado IG/USP, 1989.

HATI, K.M., BISWAS, A.K., BANDYOPADHYAY, K.K., MISRA, A.K., 2007. **Soil properties and crop yields on a vertisol in India with application of distillery effluent**. Soil Till. Res. 92, 60e68.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. Disponível em: http:http//www.inmet.gov.br. Acesso em 10/11/2014.

JAIN, N., BHATIA, A., KAUSHIK, R., KUMAR, S., JOSHI, H.C., PATHAK, H., 2005. **Impact of post-methanation distillery effluent irrigation on groundwater quality**. Environmental Monitoring and Assessment. 110, 243e255.

JIMÉNEZ, A.M., BORJA, R., MARTÍN, A. (2003). **Aerobic_anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater**. Processes Biochemistry 36, 1275-1284.

JOSHI, G.V., NAIK, G.R., 1980. **Response of sugarcane to different types of salt stress**. Plant Soil 56, 255e263.

KAUSHIK, A., NISHA, R., JAGJEETA, K., KAUSHIK, C.P., 2005. **Impact of long and short term irrigation of a sodic soil with distillery effluent in combination with bio- amendments**. Bioresource Technology. 96, 1860e1866.

LEITÃO, R. C. (2004). **Robustness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions.** Ph.D. Thesis. Wageningen, Wageningen University, the Netherlands.

LELIS NETO, J.A. (2008). **Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo**. Dissertação de mestrado apresentada a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba.

LETTINGA, G. & HULSHOFF POL, L.W. (1991). UASB **Process design for various types of wastewaters**. Water Science and Technology, 24: 87-107.

LETTINGA, G., REBAC, S., & ZEEMAN, G. (2001). **Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment**. TRENDS in Biotechnology, 19(9), 363–370.

LEVENSPIEL, O. (2000) **Chemical reaction engineering**. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons Inc.

Lima, J. O. G. De, França, A. M. M., & Loiola, H. G. (2014). **Implicações Hidroquímicas da Condutividade Elétrica e do Íon Cloreto na Qualidade das Águas Subterrâneas do Semiárido Cearense**. Revista Virtual de Química, 6(2).

LUTOSLAWSKI, K., RYZNAR-LUTY, A., CIBIS, E., KRZYWONOS, M., MISKIEWICZ, T. (2011). **Biodegradation of beet molasses vinasse by amixed culture of micro organisms: effect of aeration conditions and pH control.** J. Environ. Sci. 23, 1823e1830.

LYRA, M. R. C. C., ROLIM, M. M., & SILVA, J. A. A. (2003). **Topossequência de solos fertigados com vinhaça : contribuição para a qualidade das águas do lençol freático**. Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental 7, 525e532

MALINA J.F. & POHLAND F.G. **Design of Anaerobic Process for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes**. Water Quality Management Library, vol. 7, Techomic Publishing Co., Lancaster, PA.

MARIANO, A. P., HENRIQUE, S., CRIVELARO, R., & FRANCESCHI, D. DE. (2009). **The use of Vinasse as an Amendment to Ex-Situ Bioremediation of Soil and Groundwater Contaminated with Diesel Oil**, 52(August), 1043–1055.

MCCARTY, P.L. (1964) **Anaerobic waste treatment fundamentals**. Public Works – Parts 1, 2, 3 and 4. 95, No. 9, pp. 107–112; No. 10, pp. 123–126; No. 11, pp. 91–94; No. 12, pp. 95–99.

MESQUITA, P.L.; XAVIER, A.L.P.; AFONSO, R.C.F.; AQUINO, S.F. (2010) **Produção de compostos microbianos solúveis em reatores aeróbio e anaeróbio de mistura completa**. In Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25 Trabalhos Técnicos. Recife.

METCALF & EDDY, Inc. (2003). **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. McGraw Hill, 4th edition: 1819.

MMA (Ministério do Meio Ambiente) Disponível em: http://www.mma.gov.br. Acesso em: 30/10/2013.

MONTALVO, S., GUERRERO, L., BORJA, R., CORTÉS, I., SÁNCHES, E., COMLMENAREJO, M.F. (2010). **Effect of the Influent COD Concentration on the Anaerobic Digestion of Winery Wastewaters from Grape-Red and Tropical Fruit**

(Guava) Wine Production in Fluidized Bed Reactors with Chilean Natural Zeolite for Biomass Immobilization. Chem. Biochem. Eng. V.24, p.219-226 (2010).

MOHANA, S., ACHARYA, B. K., & MADAMWAR, D. (2009). **Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications**. Journal of Hazardous Materials, 163(1), 12–25.

MORAES, B.S., JUNQUEIRA, T.L., PAVANELLO, L.G., CAVALETT, O. MANTELATTO, P.E., BONOMI, A., ZAIAT, M. **Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense?** Applied Energy. V. 113, p.825–835 (2013).

MORAES, B. S., ZAIAT, M., & BONOMI, A. (2015). **Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 44, 888–903.

MOTA, V.T., SANTOS, F.S., AMARAL, M.C. (2013). **Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance**. Bioresource Technology. V.146, p. 494–503, 2013.

NANDY, T., SHASTRY, S., KAUL, S.N., 2002. **Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery**. Journal of Environmental Management (2002) 65, 25±38.

PANT, D., & ADHOLEYA, A. (2007). **Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review.** Bioresource Technology, 98(12), 2321–34.

PASSIG, F.H. **Reator anaeróbio híbrido para o tratamento de esgoto sanitário**. São Carlos, 148p. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2005.

PATHAK, H., JOSHI, H. C., CHAUDHARY, A., CHAUDHARY, R., KALRA, N., & DWIWEDI, M. K. (1998). **Soil amendment with distillery efluente for wheat and rice cultivation**. Water Air Soil Pollut. 133, 133–140.

PINTO, Cláudio Plaza. **Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável**. Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 145p. Dissertação (Mestrado).

PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA 2006-2011 / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2. ed. rev. - Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p.

POLANCO, F.F., POLANCO, M.F, FERNADEZ, N., URUEÑA, M.A., GARCIA, A.G., VILLAVERDE, S. (2001). **New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions**. Water Research, 35 (4), 1111-1114.

PORTARIA P4.231-CETESB: **VINHAÇA – CRITÉRIOS E PROCEDIMENTOS PARA APLICAÇÃO NO SOLO AGRÍCOLA**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf. Acesso em: 20/10/2013.

RAMANA, S., BISWAS, A., KUNDU, S., SAHA, J., & YADAVA, R. B. (2002). **Effect of distillery effluent on seed germination in some vegetable crops**. Bioresource Technology, 82(3), 273–275.

RANDALL, A.A.; BENEFIELD, L.D.; HILL, W.E.; NICOL, J.P.; BOMAN, G.K.; JING, S.R. (1997) **The effect of volatile fatty acids on enhanced biological phosphorus removal and population structure in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors**. Water Science and Technology, v. 35, n. 1, p. 153-60.

RIBAS, M.M.F. (2006). **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas.** Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos-USP, São Carlos-SP.

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

ROLIM, M.M., LYRA, M.R.C.C., DUARTE, A.S., MEDEIROS, P.R.F., FRANÇA E SILVA, E.F., PEDROSA, E.M.R., 2013. **Influência de uma lagoa de distribuição de vinhaça na qualidade da agua freática**. Revista Ambiente & Agua 8, 155e171.

ROSSETO, A.J. (1987). **Utilização agronômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira**. In: Paranhos, S.B. (ed.). Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill, 1987, v.2, p.435-504;

SALOMON KR, SILVA LORA EE. **Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil**. Biomass Bioenergy 2009;33:1101–7.

SATYAWALI, Y., & BALAKRISHNAN, M. (2008). **Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review**. Journal of Environmental Management, 86(3), 481–97.

SILVA, G.M.A., ORLANDO FILHO, J. (1981). **Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil**. Boletim técnico PLANALSUCAR, Piracicaba, 3 (8), 5-22.

SILVA, W.P., ALMEIDA, C.D.G.C., ROLIM, M.M., SILVA, E.F.F., PEDROSA, E.M.R., SILVA, V.G.F., 2014. **Monitoramento da salinidade de águas subterrâneas em várzea cultivada com cana-de-açúcar fertirrigada com vinhaça**. Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental ambient 18, 394-401.

SIVALOGANATHAN, P., MURUGAIYAN, B., APPAVOU, S., & DHARMARAJ, L. (2013). **Effect of Dilution of Treated Distillery Effluent (TDE) on Soil Properties and Yield of Sugarcane**," American Journal of Plant Sciences, Vol. 4 No. 9, 2013, pp. 1811-1814

SOUZA M, FUZARO G, POLEGATO A. **Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor**. Water Sci Technol 1992;25:213–22.

Speece, R.E. (1996). **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Archae Press, Nashville, Tennesse, EUA. 394 p.

STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 2005, 21th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC, USA.

TEJADA, M., & GONZALEZ, J. L. (2006). **Effects of two beet vinasse forms on soil physical properties and soil loss**. Catena, 68(1), 41–50.

TEJADA, M., MORENO, J. L., HERNANDEZ, M. T., & GARCIA, C. (2007). **Application of two beet vinasse forms in soil restoration: Effects on soil properties in an arid environment in southern Spain**. Agriculture, Ecosystems & Environment, 119(3-4), 289–298.

UELLENDAHL, H., AHRING, B.K. (2010). **Anaerobic Digestion as Final Step of a Cellulosic Ethanol Biorefinery: Biogas Production from Fermentation Effluentina UASB Reactor—Pilot-Scale Results.** Biotechnology and Bioengineering,Vol.107,No.1, September1, 2010.

UNICA. União da Indústria de Cana-de-Açúcar, 2012. Disponivel em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em: Novembro de 2014.

USEPA, 2004. **2004 Guidelines for Water Reuse**. EPA 625/R-04/108. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati.

VAN HAANDEL, A. C, & LETTINGA, G., 1994. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. Chichester: Wiley.

VAN HAANDEL AC, CATUNDA PFC., 1994 **Profitability increase of alcohol distilleries by the rational use of byproducts**. Water Sci Technol 1994;29(8):117±24.

VAN HAANDEL, A.C., 2005. **Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants**. Water Sci.Technol. 52, 49–57.

VAN HAANDEL, A., 2000. **Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade**. Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre.

VON SPERLING, M., 2007. **Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal**. IWA Publishing London.

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.

WILKIE, A.C., 2008. **Biomethane from biomass, biowaste and biofuels**. In: Wall, J.D., Harwood, C.S., Demain, A. (Eds.), Bioenergy. ASM Press, Washington DC, pp.195-205.

WHO, 2006. **Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater.** World Health Organization, Geneva.

ANEXO 1. ANÁLISES ESTATÍSTICAS DESENVOLVIDAS NO SOFTWARE MINITAB ®

Teste t para 1 Amostra para a média de DQO vinhaça
Relatório Resumo

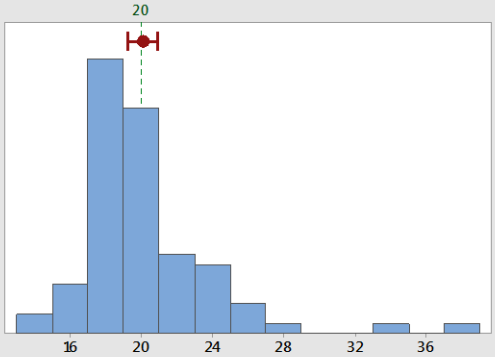
A média difere de 20?

A média de DQO vinhaça não é significativamente diferente do alvo (p > 0,05).

Estatísticas

Tamanho amostral	79
Média	20,093
IC de 95%	(19,272; 20,914)
Desvio padrão	3,6646
Alvo	20

Distribuição dos dados
Onde estão os dados em relação ao alvo?



Comentários

- Teste: não há evidências suficientes para concluir que a média difere de 20 no nível de significância de 0,05.
- IC: quantifica a incerteza associada à estimativa da média de dados amostrais. Você pode ter 95% de confiança de que a média verdadeira está entre 19,272 e 20,914.
- Distribuição dos Dados: compare a localização dos dados com o alvo. Procure dados atípicos antes de interpretar os resultados do teste.

Teste t para 1 Amostra para a média de DQO efluente
Relatório Resumo

A média difere de 3,19?

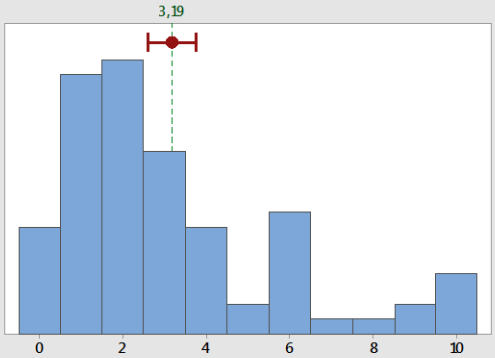
A média de DQO efluente não é significativamente diferente do alvo (p > 0,05).

Estatísticas

Tamanho amostral	79
Média	3,1877
IC de 95%	(2,6134; 3,7620)
Desvio padrão	2,5640
Alvo	3,19

Distribuição dos dados

Onde estão os dados em relação ao alvo?



Comentários

- Teste: não há evidências suficientes para concluir que a média difere de 3,19 no nível de significância de 0,05.
- IC: quantifica a incerteza associada à estimativa da média de dados amostrais. Você pode ter 95% de confiança de que a média verdadeira está entre 2,6134 e 3,7620.
- Distribuição dos Dados: compare a localização dos dados com o alvo. Procure dados atípicos antes de interpretar os resultados do teste.

Teste t para 1 Amostra para a média de pH Entrada
Relatório Resumo

A média difere de 7,2?

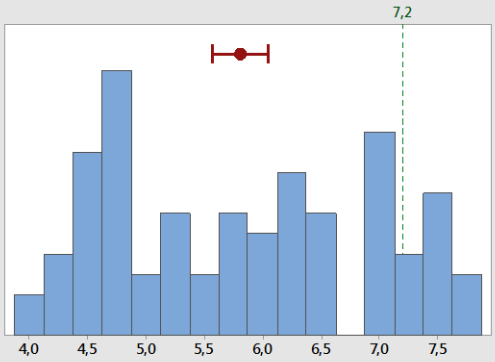
A média de pH Entrada é significativamente diferente do alvo (p < 0,05).

Estatísticas

Tamanho amostral	89
Média	5,8069
IC de 95%	(5,5729; 6,0408)
Desvio padrão	1,1108
Alvo	7,2

Distribuição dos dados

Onde estão os dados em relação ao alvo?

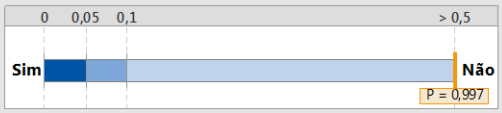


Comentários

- Teste: você pode concluir que a média difere de 7,2 no nível de significância de 0,05.
- IC: quantifica a incerteza associada à estimativa da média de dados amostrais. Você pode ter 95% de confiança de que a média verdadeira está entre 5,5729 e 6,0408.
- Distribuição dos Dados: compare a localização dos dados com o alvo. Procure dados atípicos antes de interpretar os resultados do teste.

Teste t para 1 Amostra para a média de pH Saída
Relatório Resumo

A média difere de 8,14?



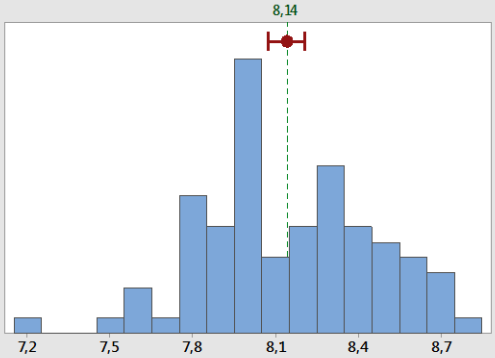
A média de pH Saída não é significativamente diferente do alvo (p > 0,05).

Estatísticas

Tamanho amostral	86
Média	8,1399
IC de 95%	(8,0732; 8,2066)
Desvio padrão	0,31124
Alvo	8,14

Distribuição dos dados

Onde estão os dados em relação ao alvo?



Comentários

- Teste: não há evidências suficientes para concluir que a média difere de 8,14 no nível de significância de 0,05.
- IC: quantifica a incerteza associada à estimativa da média de dados amostrais. Você pode ter 95% de confiança de que a média verdadeira está entre 8,0732 e 8,2066.
- Distribuição dos Dados: compare a localização dos dados com o alvo. Procure dados atípicos antes de interpretar os resultados do teste.

Teste de Tukey

One-way ANOVA: S.T. (mg/L); S.T.V. (mg/L); S.T.F. (mg/L) - AFLUENTE

```
Source  DF          SS         MS      F      P
Factor   2  1322558601  661279300  49,61  0,000
Error   42   559799017   13328548
Total   44  1882357618

S = 3651   R-Sq = 70,26%   R-Sq(adj) = 68,84%


                                 Individual 95% CIs For Mean Based on
                                 Pooled StDev
Level           N   Mean  StDev  ----+---------+---------+---------+-----
S.T. (mg/L)    15  18384   4634                            (---*---)
S.T.V. (mg/L)  16  13044   3763                 (---*---)
S.T.F. (mg/L)  14   4940   1895  (---*---)
                                 ----+---------+---------+---------+-----
                                  5000     10000     15000     20000

Pooled StDev = 3651


Grouping Information Using Tukey Method

                N   Mean  Grouping
S.T. (mg/L)    15  18384  A
S.T.V. (mg/L)  16  13044    B
S.T.F. (mg/L)  14   4940      C

Means that do not share a letter are significantly different.


Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons

Individual confidence level = 98,07%


S.T. (mg/L) subtracted from:

                Lower  Center   Upper
S.T.V. (mg/L)   -8531   -5340   -2148
S.T.F. (mg/L)  -16745  -13444  -10144

                   -+---------+---------+---------+--------
S.T.V. (mg/L)                (---*---)
S.T.F. (mg/L)      (---*---)
                   -+---------+---------+---------+--------
               -16000     -8000         0      8000


S.T.V. (mg/L) subtracted from:

                Lower  Center  Upper
S.T.F. (mg/L)  -11355   -8105  -4855

                   -+---------+---------+---------+--------
S.T.F. (mg/L)             (---*---)
                   -+---------+---------+---------+--------
               -16000     -8000         0      8000
```

One-way ANOVA: S.T. (mg/L); S.T.V. (mg/L); S.T.F. (mg/L)- Efluente

```
Source  DF         SS         MS      F      P
Factor   2  299911656  149955828  40,17  0,000
Error   40  149317242    3732931
Total   42  449228898

S = 1932   R-Sq = 66,76%   R-Sq(adj) = 65,10%


                                Individual 95% CIs For Mean Based on
                                Pooled StDev
Level           N  Mean  StDev  ----+---------+---------+---------+-----
S.T. (mg/L)    14  9189   2122                            (---*---)
S.T.V. (mg/L)  14  2650   1065  (----*---)
S.T.F. (mg/L)  15  5670   2330              (---*---)
                                ----+---------+---------+---------+-----
                                 2500      5000      7500     10000

Pooled StDev = 1932


Grouping Information Using Tukey Method

                N  Mean  Grouping
S.T. (mg/L)    14  9189  A
S.T.F. (mg/L)  15  5670    B
S.T.V. (mg/L)  14  2650      C

Means that do not share a letter are significantly different.


Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons

Individual confidence level = 98,04%


S.T. (mg/L) subtracted from:

               Lower  Center  Upper  ----+---------+---------+---------+-----
S.T.V. (mg/L)  -8315   -6539  -4763  (----*----)
S.T.F. (mg/L)  -5266   -3519  -1773           (----*----)
                                     ----+---------+---------+---------+-----
                                     -7000     -3500         0      3500


S.T.V. (mg/L) subtracted from:

               Lower  Center  Upper  ----+---------+---------+---------+-----
S.T.F. (mg/L)   1273    3020   4766                             (----*----)
                                     ----+---------+---------+---------+-----
                                     -7000     -3500         0      3500
```