



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E TRANSPORTES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

Luciene da Silva Santos

DIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA E DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS PARA GERENCIAMENTO DO PROCESSO EM TEMPO REAL

CAMPO GRANDE – MS
2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E TRANSPORTES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

Luciene da Silva Santos

DIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA E DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS PARA GERENCIAMENTO DO PROCESSO EM TEMPO REAL

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, na área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. Marc Árpád Boncz

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo

Aprovada em: 16 de Agosto de 2010.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marc Árpád Boncz
Orientador – UFMS

Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo
Co-orientadora – UFMS

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
EESC - USP

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide
UFMS

CAMPO GRANDE – MS
2010

DEDICATÓRIA

À minha mãe... amiga, confidente, companheira!!

À memória de meu querido pai... Saudades!! (1938 – 2010)

“Dedique-se a conhecer seus pais. É impossível prever quando eles terão ido embora, de vez.”

(Pedro Bial)

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu refúgio e fortaleza, socorro bem presente em todos os momentos da minha vida.

Obrigada Senhor!

Ao Prof. Dr. Marc Árpád Boncz pela orientação, dedicação, amizade e aprendizado.

“...e quantas coisas eu aprendi com o Marc!”

À Prof.^a Dr.^a Paula Loureiro Paulo pela co-orientação, pelas inúmeras vezes em que tirou minhas dúvidas com muita boa vontade, pelas sugestões que sempre foram muito bem-vindas e pelo carinho e amizade. =]

Ao Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide pelo incentivo e amizade.

Ao Laboratório de Qualidade Ambiental (Laqua) pelo suporte às análises e ao Me. José Luiz Gonçalves, pela amizade e apoio.

Aos amigos e técnicos do Laqua, Maria, Vera, e especialmente Cris e Marcelo (meu camarada)... amigos para toda a vida... “Tamú junto”. Não posso esquecer os amigos que já passaram pelo Laqua, Eli e Sr. Vicente (Grande seu Vi, meu amigooo!).

Às amigas e mestrandas Didia, Thaíxx, Mayara e Drica (agora doutoranda=]). Obrigada meninas pelo apoio, pela amizade, pela ajuda e tantas... tantas outras coisas. Didia, ficam na lembrança nossas viagens para buscar vinhaça nas usinas, principalmente as viagens para a Sta. Olinda. Drica, fica o último fim de ano que passamos na UFMS alimentando o reator e, por pouco não passamos o *Reveillon* por lá!

Aos alunos de iniciação científica pela dedicação no projeto e pela amizade.

Às amigas do *Ninhal*: Drica, Lilly, Eka, Hty e Camih. Saudade dos tempos da graduação! Mas, o bom é saber que sempre vou poder contar com vocês!

À minha mãe que eu tanto amo. Mãe dedicada, carinhosa e fiel companheira. Eu sinto orgulho de ser sua filha!

Aos meus irmãos Lilia, Di, e Ney, amo muito vocês!

À minha sobrinha Camilinha que aguarda ansiosa pela finalização dessa dissertação, pois já está cansada de ouvir: Agora não, a tia está escrevendo!

À querida tia Noeme, minha tia preferida. Obrigada pelo apoio e carinho.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto e bolsa concedida.

À UFMS pelo suporte e infra-estrutura.

Aos professores do DHT que contribuíram para a minha formação.

A todos os meus amigos e familiares. Obrigada pelo carinho e apoio!

*“E em ti confiarão os que conhecem o teu nome;
porque, tu, Senhor, nunca desamparaste os que te buscam”.*

Salmos 9:10

*"De tudo ficaram três coisas:
A certeza de que estamos sempre começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que seremos interrompidos antes de terminar..."*

Portanto devemos fazer:

*Da interrupção um caminho novo
Da queda um passo de dança
Do medo, uma escada
Do sonho, uma ponte
Da procura... um encontro"*

Fernando Sabino

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1 – Introdução geral	1
Aspectos gerais	1
Descrição do processo de produção da indústria sucroalcooleira.....	2
Características da vinhaça.....	4
Disposição da vinhaça no solo e legislação ambiental	6
Tratamento da vinhaça	8
Microbiologia da digestão anaeróbia	9
Fatores que afetam a digestão anaeróbia.....	12
Potencial de produção de metano.....	14
Processo anaeróbio de tratamento da vinhaça.....	15
Estabilização do pH da vinhaça	17
Escopo e estrutura da dissertação.....	20
Referências.....	21
CAPÍTULO 2 – Efeitos do pH, tamponamento e diluição na biodegradabilidade anaeróbia da vinhaça.....	26
Introdução	27
Material e Métodos	29
Caracterização físico-química da vinhaça.....	29
Substrato sintético	30
Solução de macro e micronutrientes	30
Teste para dosagem de bicarbonato	31
Testes de biodegradabilidade	31
Teste de AME do inóculo do reator UASB	33

Reator UASB operando em regime de bateladas	34
Tratamento dos dados	36
Resultados e Discussão	36
Conclusões	49
Agradecimentos	50
Referências.....	50
CAPÍTULO 3 – Digestão anaeróbia da vinhaça em reator UASB: métodos para a estabilização do pH usando bicarbonato e uréia.....	53
Introdução	54
Material e Métodos	55
Caracterização da vinhaça.....	56
Teste de dosagem de bicarbonato	56
Teste de dosagem de uréia	56
Experimentos contínuos.....	57
Teste de AME do lodo do reator.....	60
Tratamento dos dados	60
Resultados e Discussão	60
Conclusões	69
Agradecimentos	70
Referências.....	70
CAPÍTULO 4 – Conclusões e Recomendações Finais	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma da produção de álcool e açúcar	3
Figura 1.2 – Sequências metabólicas e grupos microbianos na digestão anaeróbia.....	11
Figura 2.1 – Agitador adaptado composto por cúpula de acrílico e termostato	33
Figura 2.2 – Medição de biogás no teste de biodegradabilidade	33
Figura 2.3 – Esquema do reator UASB e sistema de monitoramento em tempo real	34
Figura 2.4 – Teste da dosagem de bicarbonato (HCO_3^-) em função do pH	38
Figura 2.5 – Testes de biodegradabilidade	41
Figura 2.6 – Comportamento das curvas de conversão de CH_4	42
Figura 2.7 – AME obtida no trecho de maior inclinação das curvas de conversão de CH_4 nos testes de biodegradabilidade	43
Figura 2.8 – AME dos lodos de ETE e das lagoas A e B de vinhaça.....	44
Figura 2.9 – Testes em bateladas nas condições 0, 20, 40, 80 e 100% de vinhaça	46
Figura 2.10 – A) Comportamento das curvas de conversão de metano nos experimentos com 0, 20, 30, 40, 80 e 100% de vinhaça; B) produção de biogás em função do percentual de vinhaça afluyente.....	47
Figura 2.11 – A) Balanço de massa nos testes em bateladas; B) Eficiências de remoção de DQO e de produção de metano nos testes em bateladas	49
Figura 3.1 – Esquema do reator UASB e sistema de monitoramento em tempo real	58
Figura 3.2 – Reator UASB em escala de bancada, tratando vinhaça	58
Figura 3.3 – Teste da dosagem de bicarbonato (HCO_3^-) em função do pH	61
Figura 3.4 – Estabilização do pH utilizando uréia: A) pH inicial neutro e B) sem neutralização inicial	62
Figura 3.5 – pH afluyente e pH dentro do reator em função da dosagem de bicarbonato	63
Figura 3.6 – Efeito das variações diárias na produção e composição do biogás.....	63
Figura 3.7 – Nitrogênio total (NT) e amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) no afluyente e efluyente do reator comparados com a adição de HCO_3^- e uréia.....	64
Figura 3.8 – Condições de operação do reator (A) e produção e composição do biogás e pH dentro do reator (B)	65
Figura 3.9 – DQO total e filtrada do afluyente e efluyente, e eficiência de remoção de DQO	65
Figura 3.10 – Alcalinidade total (AT) e acidez volátil (AV) do afluyente e efluyente, e vazão de biogás.....	66

Figura 3.11 – Relação AV/AT, concentração de bicarbonato e de uréia dosados no reator e eficiência de remoção de DQO total.....	67
Figura 3.12 – AME do lodo no início e no fim do experimento	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Características físico-químicas da vinhaça de diferentes tipos de mosto	4
Tabela 1.2 – Características físico-química, orgânica e mineral dos sólidos presentes na vinhaça.....	5
Tabela 1.3 – Equivalência de 1 m ³ de vinhaça de cana-de-açúcar e fertilizantes minerais.....	7
Tabela 1.4 – Características dos tratamentos aeróbio e anaeróbio da vinhaça da produção de etanol	9
Tabela 1.5 – Temperaturas ótimas de crescimento de microrganismos metanogênicos	13
Tabela 2.1 – Condições dos testes de biodegradabilidade.....	32
Tabela 2.2 – Condições dos testes no reator UASB em regime de bateladas	35
Tabela 2.3 – Caracterização físico-química da vinhaça de quatro usinas no Estado de Mato Grosso do Sul e comparação com resultados da literatura	37
Tabela 2.4 – AME nos testes de biodegradabilidade.....	42
Tabela 3.1 – Condições do teste de dosagem de uréia	57
Tabela 3.2 – Parâmetros, periodicidade e métodos analíticos das análises físico-químicas do afluente e efluente do reator UASB.....	59
Tabela 3.3 – Características físico-químicas das vinhaças utilizadas nos experimentos	60
Tabela 3.4 – Perfil dos sólidos da vinhaça afluente e efluente e eficiência de remoção de sólidos no reator.....	67

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AME	Atividade Metanogênica Específica
AT	Alcalinidade Total
AV	Acidez Volátil
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO _{CH₄}	Carga de DQO removida no reator e convertida em metano (g DQO)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SFT	Sólidos Fixos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo)

LISTA DE SÍMBOLOS

atm	Atmosfera
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CH ₃ COONa	Acetato de sódio
CH ₄	Metano
CO(NH ₂) ₂	Uréia
CO ₂	Dióxido de carbono
g.L ⁻¹	grama por litro
H ⁺	Hidrogênio
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
K	Potássio
kg.L ⁻¹	Kilograma por litro
kJ.m ⁻³	Kilojoules por metro cúbico
kW	kilowatts
L	Litros
m	Metro
m ³	Metro cúbico
mL	Mililitro
N	Nitrogênio
N ₂	Gás nitrogênio
Na	Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Nm ³	Normal metro cúbico
°C	Graus Celsius
°Brix	Grau Brix, representa o conteúdo de açúcares em uma solução aquosa; 1° Brix corresponde a 1 g de sacarose em 100 g de solução
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
SO ₄ ²⁻	Sulfato
t	Tonelada
ΔG°	Energia livre de Gibbs

RESUMO

Santos, L. S. (2010). *Digestão anaeróbia da vinhaça e determinação de parâmetros para gerenciamento do processo em tempo real*. Campo Grande, 2010. 73 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.

A vinhaça é o principal resíduo da produção de etanol. É gerada a partir da fermentação e destilação do caldo e melaço da cana-de-açúcar e, é um efluente com elevado teor de matéria orgânica, pH ácido e rico em nutrientes utilizados na agricultura, tais como potássio, nitrogênio e fósforo. Para cada litro de etanol produzido, gera-se em torno de 15 litros de vinhaça. Atualmente, a vinhaça é utilizada na fertirrigação das lavouras de cana, porém o uso indiscriminado desta prática pode provocar alterações na qualidade da cana e nas propriedades do solo, além de contaminação do lençol freático. Uma melhoria sugerida é tratar a vinhaça por meio de um processo anaeróbio, produzindo biogás (fonte de energia) e em seguida usar a vinhaça tratada, ainda rica em nutrientes, mas com menor potencial poluidor, para a fertirrigação. Este trabalho avaliou a eficiência de tratamento da vinhaça através da digestão anaeróbia, em um reator UASB, em escala de bancada operando em temperatura mesofílica. O processo foi monitorado através de medições em tempo real de vazão e composição do biogás, pH e temperatura dentro do reator. Utilizou-se dosagem de bicarbonato e de uréia como estratégia para estabilização do pH da vinhaça. Testes de biodegradabilidade indicaram a carga orgânica volumétrica de $4 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para a operação do reator e que o uso de bicarbonato de sódio resulta na degradação de metade da DQO presente na vinhaça. O uso de uréia aumenta a alcalinidade do meio, contudo elevadas dosagens devem ser evitadas devido à toxicidade da amônia liberada na hidrólise da uréia. A eficiência de remoção de DQO foi de $85,2 \pm 2,4\%$ nas operações em bateladas e $81,9 \pm 4,4\%$ nas operações em modo contínuo, e o percentual de metano no biogás chegou a 75%. Os resultados demonstraram viabilidade técnica da digestão anaeróbia da vinhaça.

Palavras-chave: biogás, tratamento anaeróbio, vinhaça

ABSTRACT

Santos, L. S. (2010). *Anaerobic digestion of vinasse and determination of parameters for process management in real time*. Campo Grande, 2010. 73 p. Master Dissertation – Federal University of Mato Grosso do Sul, Brazil (in Portuguese).

Vinasse is the main residue from ethanol production, produced by fermenting and distilling the juice and the molasses obtained from sugar cane. It is an acidic effluent, with a high organic matter content, and rich in nutrients like potassium, nitrogen and phosphorus. For every liter of ethanol produced, around 15 liters of vinasse are produced. Currently, the vinasse is used in fertirrigation of crops of sugar cane, but its indiscriminate use may cause changes in cane quality and soil properties, and groundwater contamination. It would be better to first subject the vinasse to anaerobic degradation, as this would result in biogas production and production of an effluent more suitable for the practice of fertirrigation. This study thus evaluated the efficiency for the treatment of vinasse by means of anaerobic digestion in a UASB reactor at bench scale operating at mesophilic temperature. The process was monitored by real-time measurements of flow and composition of biogas, pH and temperature inside the reactor. We used dosing of sodium bicarbonate and urea as strategy for stabilizing the pH of the process. Biodegradability tests indicated the organic loading rate of $4 \text{ gCOD.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ for the operation of the reactor and that the use of sodium bicarbonate results in the degradation half of the COD present in the vinasse. Urea increases the alkalinity of the medium, but high doses should be avoided. The efficiency of COD removal was $85.2 \pm 2.4\%$ in batch experiments and $81.9 \pm 4.4\%$ in continuous operation. During continuous operation of the UASB reactor, the percentage of methane in the biogas reached 75%. Results demonstrated the technical feasibility of anaerobic digestion of vinasse.

Keywords: biogas, anaerobic treatment, vinasse

Introdução Geral

Aspectos gerais

Do ponto de vista tecnológico, o Brasil é o país mais avançado na produção e no uso do etanol (álcool) como combustível, seguido pelos Estados Unidos e demais países (Brasil, 2006). A produção de álcool em grande escala no Brasil foi iniciada em 1975, com a implantação do Programa Nacional do Álcool – Proálcool (1975 – 1985) (Borrero *et al.*, 2003).

A fase I do programa visava à utilização do etanol como aditivo da gasolina, e a fase II iniciada em 1979, o uso do etanol como substituto da gasolina (Paula e Silva e Sakatsume, 2007). A instabilidade dos preços do petróleo e gás natural aliado à demanda por fontes de energia renováveis tem motivado o interesse mundial para o uso do etanol como combustível alternativo (Brasil, 2006; Pant e Adholeya, 2007).

Segundo estimativa da consultoria alemã F. O. Licht, a produção mundial de etanol combustível em 2010 será de 83,4 bilhões de litros (Samora, 2010), sendo o Brasil, responsável por 28,5 bilhões de litros, representando 34% da produção mundial. Para o Estado de Mato Grosso do Sul estima-se a produção de 1,6 bilhão de litros de etanol, o que corresponde a 5,6% da produção brasileira na safra de 2010/2011 (Brasil, 2010). O Estado conta com 21 usinas em operação, 4 projetos em fase de instalação e 17 projetos aprovados que devem ser implantados até 2013 (Canasul, 2009).

O etanol pode ser obtido de diversas fontes de biomassa, entre elas, cana-de-açúcar e milho, porém, até o momento, a que demonstrou maior viabilidade é a cana-de-açúcar. A produção de etanol, apesar de ser uma atividade industrial auto-sustentável, também é baseada na geração de elevadas quantidades de resíduos sólidos (torta de filtro, cinzas da queima do bagaço da cana, fuligem das caldeiras), líquidos (vinhaça, água da lavagem da cana, água do condensador e de lavagem de equipamentos, entre outras águas residuárias) e em menor grau, gasosos (material particulado composto por, basicamente, cinzas e fuligem), que podem agravar os problemas ambientais (Borrero *et al.*, 2003). A vinhaça é o principal resíduo do

setor sucroalcooleiro, gerada a partir da destilação e fermentação da cana-de-açúcar no processo de produção de etanol e também pela cristalização do caldo de cana na fabricação do açúcar (Ludovice, 1997).

Devido à DQO elevada, pH ácido e volume excessivo, a vinhaça encontra-se entre os efluentes industriais de maior carga poluidora (Satyawali e Balakrishanan, 2008). O aproveitamento energético da vinhaça é possível mediante o tratamento anaeróbio e produção de biogás. Atualmente, o destino final da vinhaça é a fertirrigação na lavoura da cana (Brasil, 2006). Segundo Polprasert (1996) e Rajeshwari *et al.* (2000), a digestão anaeróbia apresenta-se como a opção mais apropriada para o tratamento de efluentes de elevado teor orgânico.

Descrição do processo de produção da indústria sucroalcooleira

Após a lavagem e trituração dos colmos, a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é moída em moendas, onde é extraído o caldo de cana rico em sacarose, açúcares redutores e não redutores. O resíduo da extração do caldo de cana é o bagaço (aproximadamente 30% do peso da cana), que é usado nas caldeiras, para a geração de vapor e consequente geração de energia elétrica. Na produção de álcool, o caldo obtido na moagem segue para a etapa de tratamento (aquecimento sem adição de produtos químicos e decantação) para eliminação de impurezas que seriam prejudiciais ao processo (Braile e Cavalcanti, 1979; Ensinas *et al.*, 2007).

O lodo resultante da decantação é filtrado para recuperação de sacarose. O material sólido retido nas telas dos filtros é a torta de filtro, a qual é utilizada como adubo na lavoura. O caldo clarificado segue para a pré-evaporação onde é aquecido e concentrado a 20 °Brix. Esse aquecimento favorece a fermentação por realizar uma “esterilização” das bactérias e leveduras selvagens que competiriam com a levedura do processo de fermentação. Após essa etapa, obtém-se o mosto de caldo, o qual segue para a etapa de fermentação, onde é inoculado com uma solução ácida de leveduras, que transforma os açúcares em álcool e CO₂. Da fermentação do mosto tem-se o vinho, que contém leveduras e teor alcoólico médio de 7,5%. O vinho é centrifugado, para recuperação do fermento, e depois encaminhado à destilação, quando se obtém o etanol hidratado (96% álcool etílico) e a vinhaça (Braile e Cavalcanti, 1979; Ensinas *et al.*, 2007).

No processo de produção do açúcar, o caldo, após tratamento, clarificação, sulfitação (adição de enxofre) e caleação (adição de cal), é concentrado até consistência de xarope, 52 a 65 °Brix, e cozido até a consistência de xarope muito grosso, 85 a 95 °Brix, chamado massa cozida. Essa massa passa pelo processo de cristalização para separação dos cristais de

sacarose do mel, obtendo-se assim o açúcar comercial e o mel. O mel é enviado novamente para o cozimento para produção do açúcar de segunda. O mel obtido pode ainda ir para um terceiro cozimento ou ficar como mel final denominado mel pobre ou melaço. Esse melaço é um líquido viscoso, denso, com cerca de 55% de açúcares fermentáveis, sendo necessária a diluição desse para redução do °Brix (20 – 24), obtendo-se assim o mosto de melaço, o qual é enviado às dornas para ser fermentado juntamente com o mosto de caldo e posterior destilação para obtenção do álcool (Braile e Cavalcanti, 1979; Ensinas *et al.*, 2007). A Figura 1.1 ilustra o fluxograma de produção da indústria sucroalcooleira.

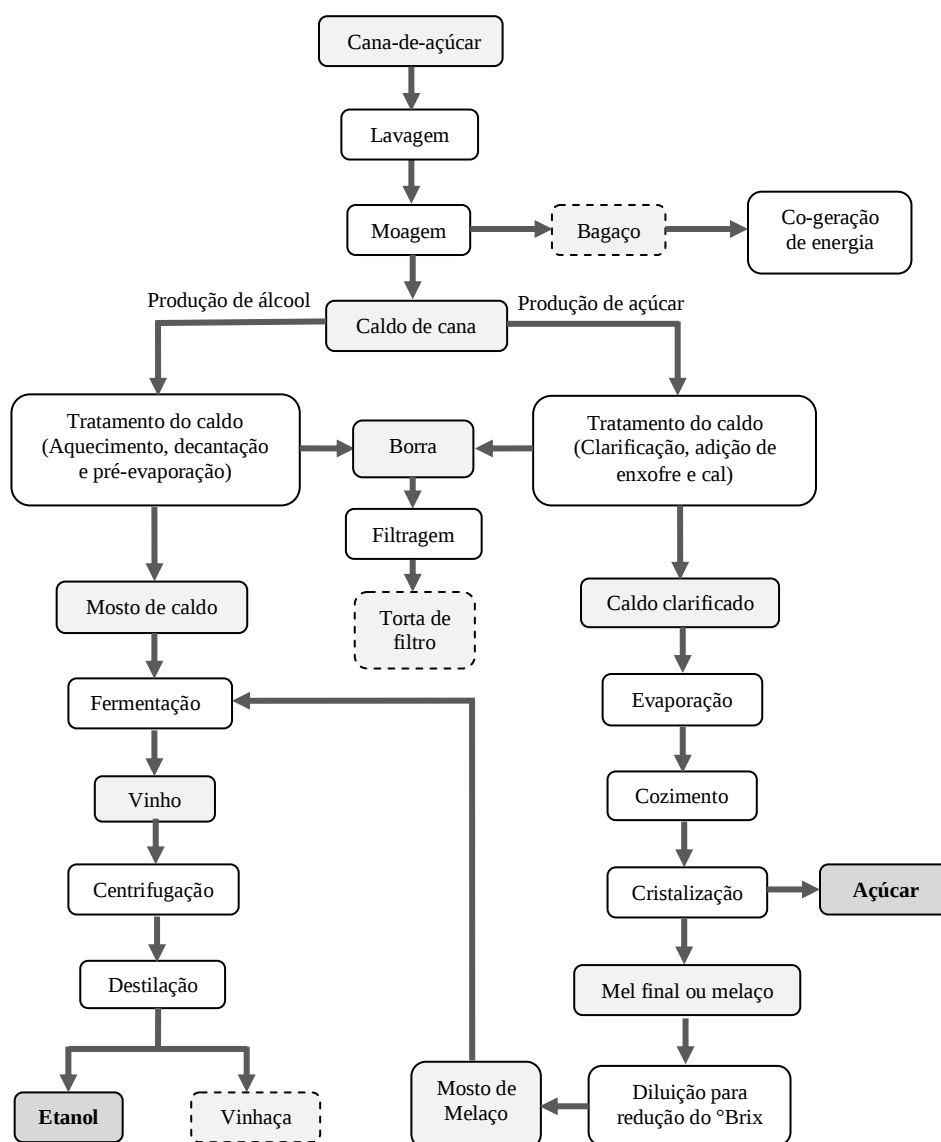


Figura 1.1. Fluxograma da produção de álcool e açúcar (adaptado de Ludovice, 1997).

A vinhaça é o maior subproduto da produção de etanol, o volume desse efluente é de no mínimo 12 vezes o volume do álcool hidratado produzido, somando-se a isso os efluentes dos

processos de lavagem e da produção de açúcar, o volume de vinhaça pode chegar a 15 metros cúbicos de vinhaça por metro cúbico de etanol produzido (van Haandel, 2005).

Características da vinhaça

Em geral, a vinhaça também denominada vinhoto, é rica em nutrientes e minerais tais como, potássio, cálcio, enxofre, fósforo e nitrogênio, elevado teor de matéria orgânica, temperatura alta e pH ácido. A vinhaça pode conter ainda metais pesados, como cromo, cobre, níquel e zinco (Wilkie *et al.*, 2000). Sua composição química depende das características do solo, variedade da cana, período da safra e do processo industrial envolvido na produção do etanol (Salomon e Lora, 2009).

Água de lavagem da cana e águas de outros processos podem ser incorporadas à vinhaça, contribuindo mais ainda para a sua variabilidade (Wilkie *et al.*, 2000). Cortez *et al.* (1996)¹ citados por Salomon e Lora (2009) apresentaram as principais características físico-químicas da vinhaça de cana-de-açúcar obtidas de mostos de melaço, de caldo e misto (Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Características físico-químicas da vinhaça de diferentes tipos de mosto.

Parâmetro	Unidade	Melaço ^a	Caldo ^b	Misto ^c
pH	-	4,2–5,0	3,7–4,6	4,4–4,6
Temperatura da amostra	°C	80–100	80–100	80–100
DBO ₅	g.L ⁻¹ O ₂	25	6–16,5	19,8
DQO	g.L ⁻¹ O ₂	65	15–33	45
Sólidos totais	g.L ⁻¹	81,5	23,7	52,7
Sólidos voláteis totais	g.L ⁻¹	60	20	40
Sólidos fixos totais	g.L ⁻¹	21,5	3,7	12,7
Nitrogênio	g.L ⁻¹ N	0,45–1,60	0,15–0,70	0,48–0,71
Fósforo	g.L ⁻¹ P ₂ O ₅	0,10–0,29	0,01–0,21	0,09–0,20
Potássio	g.L ⁻¹ K ₂ O	3,74–7,83	1,2–2,1	3,34–4,6
Cálcio	g.L ⁻¹ CaO	0,45–5,18	0,13–1,54	1,33–4,57
Magnésio	g.L ⁻¹ MgO	0,42–1,52	0,20–0,49	0,58–0,70
Sulfato	g.L ⁻¹ SO ₄ ⁻²	6,40	0,60–0,76	3,70–3,73
Carbono	g.L ⁻¹ C	11,2–22,9	5,70–13,4	8,70–12,1

^a mosto de melaço proveniente da produção de açúcar; ^b mosto de caldo da produção de etanol; ^c mosto misto da produção de etanol e açúcar.

Fonte: Cortez *et al.* (1996) citados por Salomon e Lora (2009).

A vinhaça proveniente do mosto de melaço é mais concentrada que a vinhaça do mosto de caldo. A concentração de açúcares no melaço, através da cristalização e evaporação do caldo de cana, contribui para o aumento do teor de matéria orgânica não fermentável e permanece na vinhaça após a fermentação, contribuindo para o aumento da DQO e DBO₅.

¹ Cortez L. A. B., Freire W. J., Rosillo-Calle F. (1996). Biodigestion of vinasse in Brazil. *International Sugar Journal*, **100**(1196), 403-413.

(Wilkie *et al.*, 2000). A composição físico-química, orgânica e mineral dos sólidos presentes na vinhaça de melaço de cana-de-açúcar foi analisada por Doelsch *et al.* (2009). A vinhaça em estudo apresentou elevado teor de matéria orgânica elementar, ácidos orgânicos e carboidratos, além de potássio, sódio, cálcio e cloretos (Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Características físico-química, orgânica e mineral dos sólidos presentes na vinhaça.

	mg.kg ⁻¹ (massa seca)	% (massa seca) ^a
Carbono orgânico (C _{org})	25510	33,24
Nitrogênio total (N _{total})	2156	2,81
Cloretos (Cl)	3554	4,63
Cálcio (Ca)	4193	5,46
Magnésio (Mg)	2376	3,10
Potássio (K)	20580	26,82
Sódio (Na)	7079	9,22
Sulfato (S-SO ₄)	1484	1,93
Fosfato (P-PO ₄)	16	0,02
Açúcares totais	828,1	1,08
Frutose	88,1	0,11
Glicose	271,5	0,35
Sacarose	177,9	0,23
Trealose	42,1	0,05
Arabinose	5,2	0,01
Galactose	37,5	0,05
Glicerol	11,1	0,01
Arabitol	185,1	0,24
Sorbitol	73,7	0,10
Manitol	101,9	0,13
Lactato	606	0,79
Acetato	1608	2,10
Malato	852	1,11
Tartarato	133	0,17
Oxalato	100	0,13
Citrato	878	1,14
Cis-aconitato	567	0,74
Trans-aconitato	2549	3,32
Formiato	275	0,36
Propionato	402	0,52

^a percentual com relação à 7,67% sólidos (massa seca) presentes na vinhaça de melaço.

Fonte: Doelsch *et al.* (2009).

A cor da vinhaça é de difícil remoção por tratamentos convencionais e ainda pode ser intensificada durante tratamentos anaeróbios, devido à repolimerização de compostos. A coloração marrom é causada por compostos orgânicos de alta massa molar, tais como compostos fenólicos (ácidos húmicos e tânicos) provenientes da matéria-prima, melanoidinas que são formadas quando açúcares e aminoácidos se combinam (reação de Maillard),

caramelos produzidos pela degradação térmica do açúcar, e principalmente furfurais da hidrólise ácida (Kort, 1979² citado por Pant e Adholeya, 2007; Miranda *et al.*, 1996).

A reação de Maillard (reação não-enzimática) ocorre durante o tratamento térmico e é acompanhada pela formação de uma classe de compostos conhecida como produtos de Maillard. Melanoidinas são compostos complexos e um dos produtos finais da reação de Maillard (Miranda *et al.*, 1996).

De acordo com Wilkie *et al.* (2000), o potencial poluidor da vinhaça, em termos de DQO, pode superar 100 g.L⁻¹. Chen (1993), utilizando dados brasileiros, apresentou a seguinte estimativa: 1 litro de vinhaça (proveniente do melaço de cana) é equivalente ao esgoto doméstico (sem tratamento) de 1,43 pessoa. Para o cálculo, Chen (1993) considerou a contribuição *per capita* média de esgoto sanitário de 100 gDQO.hab⁻¹.d⁻¹ (von Sperling, 2005) e vinhaça com DQO de aproximadamente 70 g.L⁻¹.

Disposição da vinhaça no solo e legislação ambiental

A vinhaça, por ser rica em nutrientes minerais, é utilizada na fertirrigação da lavoura de cana. Essa prática consiste na infiltração da vinhaça *in natura* no solo objetivando a adubação, além da irrigação da cultura da cana-de-açúcar (Camargo *et al.*, 2009). Parte significativa dos minerais e nutrientes requeridos no plantio de cana-de-açúcar, tais como potássio (K), cálcio (Ca), nitrogênio (N) e fósforo (P), é devolvida ao solo (Giachini e Ferraz, 2009), reduzindo os custos com fertilizantes químicos (Corazza, 1999). Contudo, a aplicação da vinhaça também causa problemas devido ao alto teor de matéria orgânica, e o elevado volume dificulta o transporte e disposição (Piacente, 2005).

Szmrecsányi (1994) relata que o progressivo aumento de superfícies cultivadas com cana-de-açúcar aliado ao aumento da produção de etanol acentuaram, consideravelmente, os problemas ambientais de degradação periódica de ecossistemas e intensa poluição atmosférica, consequência das queimadas anuais dos canaviais e de poluição hídrica dos cursos d'água e lençóis freáticos, além de uma progressiva salinização dos solos decorrente do excessivo uso da vinhaça *in natura* como fertilizante.

Siqueira (2008), baseando-se em dados do potencial fertilizante da vinhaça (Tabela 1.3) apresentados por Silva e Orlando Filho (1981)³, calculou o percentual de nutrientes presentes

² Kort M. J. (1979). Colour in the sugar industry. In: *Science and Technology*, de Birch, G.G., Parker, K.J. (Eds.). Applied Science, London, pp. 97–130.

³ Silva G. M. A. e Orlando Filho, J. (1981). Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil., *Boletim Técnico Planalsucar*, **8**, p. 5-22.

na vinhaça relacionando com os fertilizantes minerais comuns no mercado. Esses representam: 45% de N da uréia, 20% de N do sulfato de amônio, 48% de P_2O_5 do superfosfato triplo e 60% de K_2O do cloreto de potássio.

Tabela 1.3. Equivalência de 1 m³ de vinhaça de cana-de-açúcar e fertilizantes minerais.

Tipo de vinhaça	Fertilizante (kg)			
	Uréia	Sulfato de amônio	Superfosfato triplo	Cloreto de potássio
Mosto de melaço	1,71	3,85	0,42	9,42
Mosto misto	1,09	2,45	0,50	4,82
Mosto de caldo	0,73	1,65	0,40	2,83

Fonte: Silva e Orlando Filho (1981) citados por Siqueira (2008).

Desde o ano de 1978, a portaria Ministerial Nº 323 de 29 de novembro, proíbe, a partir da safra de 1979/1980, o lançamento, direto e indireto, de vinhaça em corpos d'água de qualquer natureza (Brasil, 1978). A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA Nº 002/1984 determina a elaboração de estudos e apresentação de normas para controlar a poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagens das canas (Brasil, 1984).

Em 1986, a resolução CONAMA Nº 001/1986 estabeleceu a obrigatoriedade de Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e respectivo Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para o licenciamento das atividades de destilarias de álcool entre outras (Brasil, 1986). A Lei Nº 6.134 de 1988, art. 5º, do Estado de São Paulo, determinou que os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos das atividades industriais, agropecuárias e comerciais só poderão ser lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas (São Paulo, 1988).

Em quantidades adequadas, a vinhaça utilizada *in natura* propicia efeitos positivos sobre a produtividade agrícola (Cabello *et al.*, 2009). Elevação do pH (devido a introdução de cátions presentes na vinhaça e pelo decréscimo do potencial redox, o que ocasiona uma redução de oxi-hidróxidos de ferro e de manganês no solo), aumento da disponibilidade de alguns íons, aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e da capacidade de retenção de água são alguns dos efeitos da aplicação da vinhaça no solo (Glória e Orlando Filho, 1983⁴ citados por Silva *et al.*, 2007).

No entanto, para a utilização da vinhaça na fertirrigação, devem-se considerar as características de cada tipo de solo, em especial a capacidade de retenção de íons, dado que na vinhaça existem quantidades desbalanceadas de elementos minerais e orgânicos que podem

⁴ Glória N. A., Orlando Filho, J. (1983) Aplicação de vinhaça como fertilizante. São Paulo: Coopersucar, p. 38.

ser lixiviados, principalmente, nitrato e potássio (Silva *et al.*, 2007). Estudos de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas pela prática de fertirrigação da vinhaça indicam que, em geral, não há impactos nocivos para aplicações inferiores a $300 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (Paula e Silva e Sakatsume, 2007). A norma técnica P4.231 de 2006, elaborada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, regulamenta os critérios e procedimentos para armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça no solo para o Estado de São Paulo (CETESB, 2006).

Tratamento da vinhaça

Diversas tecnologias têm sido exploradas para reduzir a carga poluidora da vinhaça, entre elas encontram-se os tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios (Mohana *et al.*, 2009). O baixo consumo de energia, tolerância a choques de cargas orgânicas e menor produção de lodo (Chernicharo, 2007), além é claro da geração de energia através da produção de metano, são algumas das vantagens do tratamento anaeróbio (Leitão *et al.*, 2006). Contudo, os microrganismos anaeróbios são mais sensíveis, que os aeróbios, a mudanças das condições ambientais. Na ausência de biomassa adaptada, a partida do processo pode se tornar mais lenta. Também se faz necessário um pós-tratamento do efluente (Foresti *et al.*, 1999).

Lettinga e van Haandel (1993) apresentam uma comparação entre o tratamento aeróbio (lodos ativados) e o anaeróbio (reator UASB) da vinhaça, admitindo que o processo de lodos ativados seja operado com uma carga de $2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, que é bem elevada, porém, só representa 10% da carga comumente aplicada em reatores UASB (Tabela 1.4). Dessa maneira, o sistema de lodos ativados deveria ser 10 vezes maior que o anaeróbio para tratar a mesma carga orgânica suportada pelo UASB.

Lettinga e van Haandel (1993) ressaltam que o tratamento aeróbio não é a opção mais adequada para o tratamento da vinhaça, contudo afirmam ser impossível a remoção completa de todos os poluentes das águas residuárias através da digestão anaeróbia por se tratar de um processo de mineralização. Sendo assim, compostos químicos e íons, como amônia, fosfato e sulfeto podem permanecer no efluente de um sistema de tratamento anaeróbio.

No entanto, existe um número efetivo de processos físico-químicos e biológicos para o pós-tratamento desses efluentes. Entre os processos físico-químicos, estão a adsorção, coagulação-floculação, processos de oxidação como o de Fenton, ozonização, oxidação eletroquímica utilizando diversos eletrodos e eletrólitos, nanofiltração, osmose reversa, ultra-som e diferentes combinações desses métodos (Mohana *et al.*, 2009).

Tecnologias de tratamento anaeróbio de águas residuárias são utilizadas no mundo inteiro para uma variedade de efluentes industriais, principalmente efluentes da indústria de alimentos (Bozadzhiev *et al.*, 2007). Nos últimos anos, essa tecnologia aplicada aos efluentes de destilaria tem sido estudada por vários pesquisadores (Rajeshwari *et al.*, 2000; Nacheva *et al.*, 2005; Pant e Adholeya, 2007; Acharya *et al.*, 2008; Ribas *et al.*, 2009). Contudo, a vinhaça é um efluente quimicamente muito complexo, composto por uma série de compostos fenólicos, sendo alguns resistentes a biodegradação, e em concentrações elevadas podem reduzir a eficiência do processo anaeróbio (Martín *et al.*, 2002).

Tabela 1.4. Características dos tratamentos aeróbio e anaeróbio da vinhaça da produção de etanol^a.

Parâmetro	Unidades	Aeróbio Lodos ativados	Anaeróbio UASB
Carga orgânica	kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹	2	20
Eficiência de remoção	%	> 90	> 90
Requerimento de oxigênio	t O ₂ .d ⁻¹	15	-
Requerimento de energia	kW	750	-
Produção de lodo	t.d ⁻¹	8	2
Demanda de nitrogênio ^b	t N ₂ .d ⁻¹	0,8	0,2
Demanda de fósforo ^c	t P.d ⁻¹	0,2	0,05

^a produção de etanol: 120 m³.d⁻¹ de etanol; geração de: 1200 m³.d⁻¹ de vinhaça com 30000 kgDQO.d⁻¹.

^b nitrogênio presente na vinhaça: 0,5 t N₂.d⁻¹; ^c fósforo presente na vinhaça: 0,1 t P.d⁻¹.

Fonte: Lettinga e van Haandel (1993).

Batstone *et al.* (2004) afirmam que reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB) apresentam-se com uma boa opção para o tratamento de efluentes com elevada carga de matéria orgânica, devido aos baixos custos operacionais e alta remoção de carbono orgânico. Esse tipo de reator apresenta um leito de lodo granular e floculento, suspenso pelo fluxo ascendente de água residuária. Possui três zonas distintas: leito de lodo, manta de lodo e zona de separação de gases. O afluente alimenta o reator ascendentemente e à medida que o líquido flui através do lodo floculento, maiores tempos de retenção dos microrganismos e de sólidos são alcançados em relação ao TDH. Gases e sólidos suspensos são separados do efluente tratado por meio de um separador trifásico (Fannin e Biljetina, 1987).

Microbiologia da digestão anaeróbia

No processo de digestão anaeróbia, um consórcio de microrganismos anaeróbios, muito diferentes daqueles encontrados nos processos aeróbios, participa na decomposição de um substrato complexo. Na degradação anaeróbia de resíduos complexos, cada grupo de compostos orgânicos (proteínas, carboidratos e lipídeos) requer seu próprio grupo

característico de organismos (Pohland, 1992; Lettinga e van Haandel, 1993). Gujer e Zehnder (1983)⁵ citados por Lettinga e van Haandel (1993) distinguem quatro principais etapas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) no processo global de conversão (Figura 1.2):

1. **Hidrólise** de materiais particulados complexos (polímeros) através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (Chernicharo, 2007), em materiais dissolvidos, tais como açúcares solúveis, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa. Geralmente, a hidrólise é fator limitante se o substrato estiver na forma particulada (Vavilin *et al.*, 1996);

2. Na **acidogênese**, os compostos dissolvidos produzidos no processo de hidrólise são absorvidos nas células das bactérias fermentativas acidogênicas, e excretados como substâncias orgânicas simples, ou seja, ácidos orgânicos de cadeia curta (van Haandel e Lettinga, 1994; Chernicharo, 2007). Esses microrganismos são os que mais se beneficiam energeticamente, possuindo as mais altas taxas de crescimento do consórcio microbiano e tempo mínimo de geração de aproximadamente 30 minutos (Aquino e Chernicharo, 2005);

3. Na **acetogênese**, os produtos da acidogênese são convertidos em compostos que formam os substratos apropriados para os microrganismos metanogênicos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono) (van Haandel e Lettinga, 1994). As bactérias sintróficas acetogênicas são as responsáveis pela oxidação de tais compostos (Chernicharo, 2007). Reações acetogênicas não são termodinamicamente favoráveis nas condições padrão ($\Delta G^{\circ} > 0$), contudo, ocorrem de forma natural em reatores anaeróbios devido à interação de microrganismos acetogênicos e metanogênicos (Aquino e Chernicharo, 2005);

4. A **metanogênese** é a fase final do processo de conversão anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono e, é realizada pelos microrganismos metanogênicos (Chernicharo, 2007), os quais estão classificados dentro do domínio *Archaea*. Esses microrganismos são evolutivamente distintos das bactérias (domínio *Bacteria*) com respeito à organização do genoma, expressão gênica, composição celular e filogenia (Vazoller *et al.*, 1999). As arqueas metanogênicas são divididas em dois grupos principais: metanogênicas acetoclásticas que formam metano e dióxido de carbono a partir de ácido acético ou metanol, e metanogênicas hidrogenotróficas que produzem metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono (Chernicharo, 2007). Além de produzir gás CH₄, as

⁵ Gujer W. e Zehnder A. J. B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.* **15**, 127-167.

metanogênicas também regulam e neutralizam o pH do sistema ao consumirem os produtos da acetogênese (acetato, H_2 e CO_2) (Polprasert, 1996). O acúmulo desses produtos implica em uma contínua acumulação de ácidos orgânicos intermediários, aumentando o consumo de alcalinidade e consequente decréscimo do pH (Chernicharo, 2007).

Pohland (1992) explica que a manutenção de níveis baixos de hidrogênio é importante para que as arqueas metanogênicas contribuam eficazmente na conversão dos substratos e mineralização. A redução da pressão parcial de H_2 no reator beneficia também a atividade das bactérias acetogênicas (Polprasert, 1996), e não deve exceder 10^{-4} atm. Em reatores operando em condições normais, geralmente, essa pressão encontra-se próxima à 10^{-6} atm (Aquino e Chernicharo, 2005).

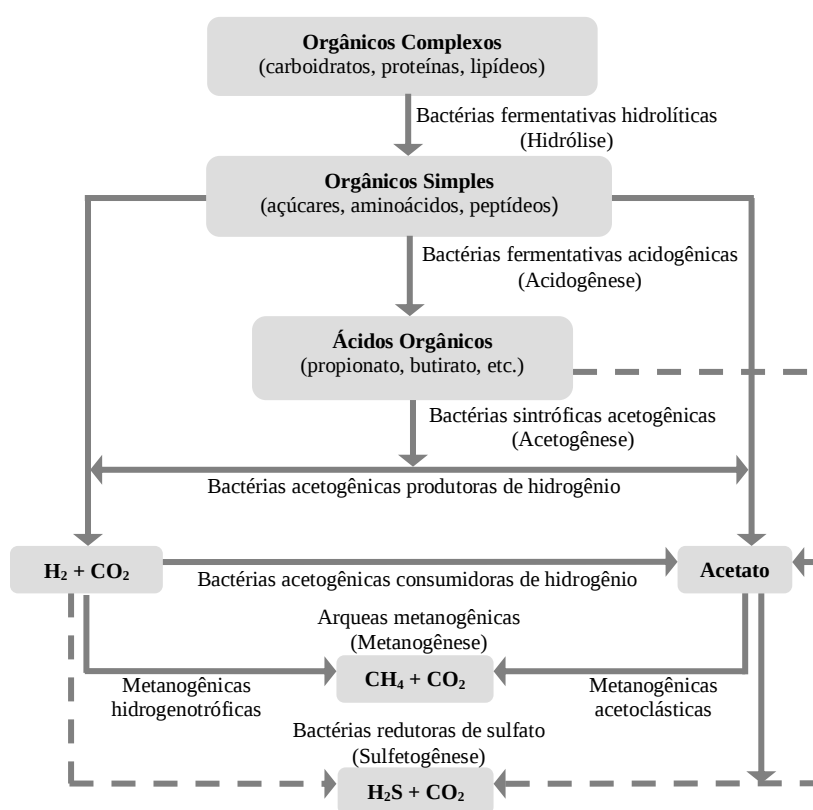


Figura1.2. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. Fonte: Lettinga *et al.* (1996)⁶ citados por Chernicharo (2007).

O processo de digestão anaeróbia pode envolver, ainda, a etapa de redução de sulfatos e formação de sulfetos (S^{2-}), chamada de sulfetogênese. A presença de quantidades significativas de sulfato (SO_4^{2-}) na composição química do substrato e as condições operacionais do reator são quem delimitam basicamente a prevalência dessa fase. Bactérias

⁶ Lettinga G., Hulshof Pol L. W. e Zeeman G. (1996). *Biological wastewater treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lectures notes.* Wageningen Agricultural University, ed. January 1996.

anaeróbias estritas denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulforedutoras) produzem sulfetos ao utilizar sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Essas bactérias são consideradas muito versáteis sob condições anaeróbias estritas, capazes de utilizar uma variedade de substratos, abrangendo toda a cadeia de ácidos orgânicos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e diversos compostos fenólicos (Chernicharo, 2007).

Em geral, a sulfetogênese é um processo indesejável em reatores anaeróbios, pois, o sulfato oxida material orgânico que seria transformado em CH_4 , formando gás sulfídrico (H_2S), que é corrosivo e possui odor desagradável podendo, ainda, causar toxicidade aos microrganismos metanogênicos. A remoção desse gás do efluente pode ser realizada por meio de processos físico-químicos (Foresti *et al.*, 1999).

Fatores ambientais que afetam a digestão anaeróbia

Além da necessidade de substrato disponível e viável para os microrganismos, os principais fatores ambientais que afetam os processos de conversão anaeróbia são pH, temperatura, salinidade, disponibilidade de nutrientes e substâncias tóxicas inibidoras (Pohland, 1992).

Três faixas de temperaturas podem ser associadas ao crescimento de microrganismos na maior parte dos processos biológicos: a faixa psicrófila, entre 4 e aproximadamente 15 °C; a faixa mesófila, entre 20 e aproximadamente 40 °C; e a faixa termófila, entre 45 e 70 °C (Chernicharo, 2007). Embora a digestão anaeróbia possa ocorrer em temperaturas tão baixas quanto 0 °C, a taxa de produção de metano aumenta com o aumento da temperatura até um máximo relativo, que no caso da digestão mesofílica é atingido entre 35 e 37 °C. Em temperaturas acima da ótima, organismos mesofílicos são substituídos por termofílicos, e uma atividade metanogênica máxima é alcançada para temperaturas em torno de 55 °C (Lettinga e van Haandel, 1993; Ward *et al.*, 2008).

A Tabela 1.5 apresenta as temperaturas ótimas de crescimento de alguns microrganismos metanogênicos. A temperatura ótima para a metanogênese pode não ser necessariamente a melhor para as outras etapas da digestão anaeróbia, como a hidrólise e acidificação.

Embora as primeiras etapas da digestão anaeróbia ocorram em uma ampla faixa de pH, a metanogênese só se desenvolve bem quando o pH é próximo de 7 (Pohland, 1992), e para valores de pH fora da faixa de 6,3 a 7,8, a taxa de produção de metano diminui rapidamente (van Haandel e Lettinga, 1994).

Segundo Foresti *et al.* (1999), a decomposição de compostos de fácil degradação, como carboidratos, reduzem o pH ocasionando uma rápida acidificação, isso porque os microrganismos que fazem a fermentação ácida são menos sensíveis às variações de pH, assim a um pH baixo, a fermentação ácida pode prevalecer sobre a fermentação metanogênica. A presença de uma quantidade suficiente de bicarbonato (frequentemente denominada alcalinidade a bicarbonato) é importante, porque essa manterá o pH na faixa ótima para a metanogênese (Lettinga e van Haandel, 1993).

Tabela 1.5. Temperaturas ótimas de crescimento de alguns microrganismos metanogênicos.

Faixa de temperatura	Gênero	Temperatura ótima (°C)
Mesofílica	<i>Methanobacterium</i>	37 – 45
	<i>Methanobrevibacter</i>	37 – 40
	<i>Methanosphaera</i>	35 – 40
	<i>Methanolobus</i>	35 – 40
	<i>Methanococcus</i>	35 – 40
	<i>Methanosarcina</i>	30 – 40
	<i>Methanocorpusculum</i>	30 – 40
	<i>Methanoculleus</i>	35 – 40
	<i>Methanogenium</i>	20 – 40
	<i>Methanoplanus</i>	30 – 40
	<i>Methanospirillum</i>	35 – 40
	<i>Methanococcoides</i>	30 – 35
	<i>Methanohalophilus</i>	35 – 40
Mesofílica/Termofílica	<i>Methanotrix</i>	35 – 50
Termofílica	<i>Methanohalobium</i>	50 – 55
	<i>Methanosarcina</i>	50 – 55
	<i>Methanothermus</i>	83 – 88
	<i>Methanococcus</i>	65 – 91

Compilação: Gerardi (2003).

Os nutrientes nitrogênio e fósforo são fundamentais em qualquer processo biológico. O menor requerimento nutricional dos microrganismos anaeróbios, quando comparados aos aeróbios, é devido as suas baixas velocidades de crescimento (Foresti *et al.*, 1999). Segundo Chernicharo (2007), as necessidades nutricionais são baseadas na composição química das células microbianas. Macronutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio, e micronutrientes como ferro, níquel, cobalto, zinco entre outros fazem parte da composição química de microrganismos metanogênicos.

Os efeitos tóxicos de diversos compostos sobre as fases da digestão anaeróbia, notadamente na metanogênese, foram observados por diversos pesquisadores. Concentrações excessivas de

amônia, cátions, como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , metais pesados e sulfeto afetam a metanogênese (Lettinga e van Haandel, 1993).

Schnürer *et al.* (1999) observam que microrganismos hidrogenotróficos, possivelmente, são menos sensíveis a amônia que os acetoclásticos. Na presença de altas concentrações de amônia, os acetoclásticos foram inibidos e o acetato foi convertido a hidrogênio e dióxido de carbono por microrganismos homoacetogênicos. Contudo, esse tipo de conversão só ocorre a baixas pressões parciais de hidrogênio, isto é, na presença de organismos consumidores de hidrogênio.

Wilkie *et al.* (2000) relatam que altas concentrações de potássio e de metais, assim como sulfato na vinhaça e a presença de compostos fenólicos têm reduzido a eficiência da digestão anaeróbia da vinhaça. Apesar de existir uma grande variedade de substâncias tóxicas aos microrganismos metanogênicos é possível ocorrer adaptação à toxicidade de algumas substâncias (Speece, 1987).

Potencial de produção de metano

A quantidade de metano que pode ser produzida a partir de matéria orgânica é diretamente proporcional ao teor de DQO convertida. Estequiometricamente, o metano tem uma DQO de 2 mols (64 gramas de DQO) de oxigênio por mol (16 gramas) de metano, então 1 grama de metano é equivalente a 4 gramas de DQO convertidos nesse gás. A produção de dióxido de carbono depende do estado de oxidação médio dos átomos de carbono. O biogás expulso da fase líquida durante a digestão de carboidratos, geralmente contém menos dióxido de carbono do que metano. Isto é devido à alta solubilidade do dióxido de carbono na água (comparado ao metano) e ao fato de que ele está ligado quimicamente na forma de íons de carbonato de hidrogênio (Lettinga e van Haandel, 1993).

Em média, o biogás proveniente da digestão de resíduos orgânicos é composto por metano (40 a 75%), dióxido de carbono (25 a 40%), nitrogênio (0,5 a 2,5%), oxigênio (0,1 a 1%), sulfeto de hidrogênio (0,1 a 0,5%), amônia (0,1 a 0,5%), monóxido de carbono (0 a 0,1%) e hidrogênio (1 a 3%) (Castanón, 2002⁷ citado Salomon e Lora, 2009). O poder calorífico do biogás é da ordem de 22500 a 25000 kJ.m^{-3} e do metano, 35800 kJ.m^{-3} , o que significa um aproveitamento energético de 6,25 a 10 kWh.m^{-3} (Jordão e Pessôa, 1995).

⁷ Castanón N. J. B. (2002) *Biogás originado a partir dos rejeitos rurais*. Trabalho apresentado na disciplina: Biomassa como Fonte de Energia – Conversão e utilização. São Paulo: Universidade de São Paulo.

Ryan *et al.*, (2009), utilizando dados típicos de destilarias de etanol e de características da vinhaça obtidas da literatura, calculou o poder calorífico do biogás em 19300 kJ.m^{-3} . Salomon e Lora (2009) apresentaram a equivalência de 1 metro cúbico de biogás para diversas fontes de energia: eletricidade (1,25 a 1,43 kWh); gasolina (0,61 a 0,70 L); óleo diesel (0,55 L); álcool (0,80 L); GLP (0,40 – 1,43 kg); carvão mineral (0,74 kg).

A produção de metano através da digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar tem sido estudada por muitos pesquisadores. Souza *et al.* (1992) obtiveram produção de biogás de $10 \text{ Nm}^3.\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e 72% de remoção de DQO em um reator UASB termofílico, em escala piloto. Siqueira *et al.* (2008) alcançaram produção máxima de biogás de $5,37 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e a produção média de metano de $0,386 \text{ m}^3\text{CH}_4.\text{kgDQO}_{\text{removida}}^{-1}$ com eficiência de remoção de DQO variando entre 51% e 70% e remoção máxima de DQO de cerca de $13 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Russo *et al.* (1985) alcançaram produção diária de biogás na faixa de 0,63 a $0,95 \text{ L.d}^{-1}.\text{gDQO}_{\text{removida}}^{-1}$ e concentração de metano no biogás de cerca de 60%. Já a produção diária de metano ficou em torno de 7 a 48 litros.

Para utilizar o biogás como combustível, o dióxido de carbono e outros gases corrosivos devem ser removidos (Fredriksson *et al.*, 2006). O aproveitamento energético do metano pode ser realizado através de três sistemas consecutivos: sistema de baixa compressão (alimenta a unidade de purificação com gás a uma pressão constante e regular, e já livre de impurezas corrosivas, como o gás H_2S); sistema de purificação do gás (o sistema mais simples consiste em fazer passar o gás através de uma torre de lavagem de água, em contra-corrente, onde a altura da torre regula o grau de pureza do metano em 90 a 98%); e sistema de alta compressão e armazenamento (o CH_4 purificado é comprimido a 200 atm em compressores de múltiplo estágio e armazenado em cilindros de aço com capacidade para armazenar 10 Nm^3 desse gás) (Jordão e Pessôa, 1995).

Processo anaeróbio de tratamento da vinhaça

A utilização de um inóculo adaptado à vinhaça reduz o tempo de partida do processo anaeróbio. Uma variedade de biomassa tem sido utilizada para inocular reatores anaeróbios que tratam vinhaça de cana-de-açúcar: lodo de reator UASB de abatedouro de aves (Siqueira *et al.*, 2008), lodo de reator UASB de fábrica de refrigerantes (Cabello *et al.*, 2009), lodo de destilarias de álcool: de reator anaeróbio de mistura completa (Farina *et al.*, 2004) e de reator termofílico (Harada *et al.*, 1996), entre outros.

Melhorias na compreensão das comunidades microbianas e do processo de digestão em reatores anaeróbios são essenciais para a concepção e controle do sistema de maneira eficaz (Akarsubasi *et al.*, 2005). Devido ao longo tempo de geração dos microrganismos metanogênicos (3 dias a 35 °C a 50 dias a 10 °C), tempos de detenção elevados são necessários em um reator anaeróbio para garantir o crescimento de uma grande população desses microrganismos (Gerardi, 2003).

Entretanto, em reatores que promovem a retenção de sólidos e microrganismos (sistemas de alta taxa), o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) não é um parâmetro muito útil para definir a operação do reator. Em termos de operação de reatores de grande escala, o problema principal é determinar a carga orgânica que pode ser adicionada ao reator por unidade de tempo e não a quantidade de afluente que é retida por dia (Fannin e Biljetina, 1987).

Fantozzi e Buratti (2009) observam que a viabilidade técnica e econômica de um sistema industrial de digestão anaeróbia depende da quantidade de metano produzido e das características das águas residuárias, biomassa utilizada, composição química e variáveis do processo como temperatura, pH, TDH, Carga Orgânica Volumétrica (COV), etc.

Diversos tempos de detenção hidráulica têm sido testados em reatores anaeróbios para o tratamento da vinhaça de acordo com a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada: TDH de 6 a 15 dias e COV de 0,42 a 3,4 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ em um filtro anaeróbio de fluxo ascendente (Russo *et al.*, 1985); TDH de 5,7 dias e COV de 12,03 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ em um reator anaeróbio de leito expandido com carvão ativado (Nacheva *et al.*, 2005); TDH de 7 dias na partida, TDH de 2,55 dias e COV de 4,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, TDH de 1 dia e COV de 12,6 a 22,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ nas fases de operação de um reator anaeróbio de leito fluidizado (Cabello *et al.*, 2009);

Harada *et al.* (1996) realizaram acréscimos na COV e reduziram gradativamente o TDH quando a DQO efluente se tornava estável e o acetato no efluente permanecia constante e menor que 200 mg DQO.L⁻¹ por pelo menos 1 (uma) semana. A eficiência de remoção de DQO ficou na faixa de 39 a 67%.

O acúmulo de propionato é um indicador comum de estresse em um reator anaeróbio (Gerardi, 2003). Além do propionato, também tem sido relatada a acumulação de alguns ácidos voláteis durante a partida de reatores (Speece, 1987). De acordo com

Jenkins *et al.* (1983)⁸ citados por Ribas *et al.* (2007), o processo anaeróbio se torna instável quando a velocidade de produção de ácidos é maior que o seu consumo, o que ocasiona queda do pH e inibição dos microrganismos metanogênicos. Dessa maneira, o monitoramento de parâmetros como alcalinidade a ácidos voláteis totais e a bicarbonato é de fundamental importância.

O teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) é uma importante ferramenta no monitoramento da eficiência da população metanogênica em sistemas anaeróbios (Chernicharo, 2007). Esse teste, além de estimar a carga orgânica máxima aplicável a um determinado lodo, também permite avaliar o comportamento da biomassa sob o efeito potencial de compostos inibitórios e parâmetros cinéticos.

Entre outras aplicações do teste AME encontra-se a seleção de biomassas adaptadas para inocular reatores (Chellapandi *et al.*, 2010). De acordo com Aquino *et al.* (2007), ainda não existe uma metodologia padronizada aceita internacionalmente para a realização dos testes de AME, tornando difícil a comparação de resultados absolutos.

As instabilidades no processo de digestão anaeróbia podem ser contornadas através do monitoramento e controle do processo, a fim de permitir o tratamento na sua máxima capacidade. Os métodos de monitoramento devem ser em tempo real, de maneira que os primeiros indícios de desequilíbrio no sistema sejam detectados o mais rápido possível (Björnsson *et al.*, 2001).

Estabilização do pH da vinhaça

A capacidade de tamponamento de um sistema anaeróbio refere-se ao equilíbrio entre o dióxido de carbono e íons bicarbonato, oferecendo resistência a mudanças bruscas no pH. Essa capacidade é, portanto, proporcional à concentração de bicarbonato (Ward *et al.*, 2008). Uma estratégia para o controle do pH é a adição de bases fortes, sais de carbonato, bem como bicarbonato (Guwy *et al.*, 1997).

Paulo *et al.* (2003) constataram que a falta de bicarbonato reflete no desempenho total do reator. O efeito do pH e do bicarbonato na digestão anaeróbia do metanol sob condições termofílicas foi avaliado, e verificou-se que 50% do total de metano formado foram provenientes da conversão direta de metanol. Os outros 50% dependia da ocorrência de microrganismos homoacetogênicos que neste caso, eram limitados pela disponibilidade de

⁸ Jenkins S. R., Morgan J. M., Sawyer, C. L. (1983). Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 55(5), 448-453.

bicarbonato no sistema. Paulo *et al.* (2003) também testaram tampão fosfato (solução composta por $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e KH_2PO_4). Obtiveram evidências ao longo do experimento de que o uso de 70mM desse tampão, afetava negativamente as metanogênicas acetoclásticas presentes no consórcio de microrganismos.

Harada *et al.* (1996) adicionaram bicarbonato de sódio como tampão na concentração de $0,5 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ($0,363 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$) para manutenção do pH da vinhaça em torno de 7,3, em um reator UASB operando em condições termofílicas (55 °C). A eficiência de remoção de DQO ficou na faixa de 39 a 67%.

Siqueira *et al.* (2008) utilizaram bicarbonato de sódio para tamponamento e correção do pH da vinhaça na proporção de $1 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}$ ($0,726 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$) em um reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF), em condições mesofílicas. O pH médio da vinhaça bruta antes do tamponamento era de 4,4. O reator foi submetido a aumentos de COV, de 3,33 a $26,19 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ com eficiências de remoção de DQO variando entre 51% e 70%. Já o filtro anaeróbio de fluxo ascendente estudado por Russo *et al.* (1985) apresentou condições favoráveis de estabilidade, com respeito à alcalinidade e acidez, não sendo necessária a suplementação de alcalinidade.

Cabello *et al.* (2009) corrigiram o pH da vinhaça *in natura* (3,7 a 4,4) com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50% para valores entre 6,4 e 7,6. O pH do efluente oscilou entre 7,6 e 8,5. Souza *et al.* (1992) relatam que quase não houve necessidade de adição de NaOH para o controle do pH em um reator UASB, em escala piloto, operando em condições termofílicas. O reator foi operado com COV na faixa de 25 a $30 \text{ kg DQOm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Torres *et al.* (2005) avaliaram três tipos de alcalinizantes comerciais: cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para neutralizar o pH de 5,75 da água residuária do processamento de mandioca e garantir alcalinidade a baixos custos em sistemas anaeróbios. As dosagens utilizadas para se manter a capacidade tampão foram de $1,75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaOH), $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaHCO_3), as quais foram determinadas a partir do mínimo consumo que assegura um adequado valor de AME (em torno de $0,20 \text{ gDQO} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$). Os resultados indicaram que a cal hidratada apresentou o menor custo (US\$ $0,16 \cdot \text{m}^{-3}$), porém requer maior aporte de alcalinidade a bicarbonato, o que eleva seu custo total (US\$ $0,69 \cdot \text{m}^{-3}$). Já o hidróxido de sódio, possuía o menor custo comparado aos outros alcalinizantes (US\$ $0,54 \cdot \text{m}^{-3}$), sendo semelhante ao custo do bicarbonato de sódio (US\$ $0,58 \cdot \text{m}^{-3}$). Considerando o custo/benefício, Torres *et al.* (2005) concluíram que o bicarbonato de sódio ofereceu os melhores resultados na suplementação a alcalinidade, além

de possuir vantagens como ser bastante solúvel, de fácil manuseio e evitar problemas de vácuo no sistema, como o NaOH que ao reagir com o CO_2 do meio provoca redução da pressão interna do sistema.

van Haandel (2005) sugere a utilização de cal e uréia como estratégia de controle do pH da vinhaça. A decomposição da uréia no reator UASB produz amônia que pode ser utilizada como fonte de nitrogênio pela cana, através da fertirrigação da vinhaça. A demanda de uréia é inferior a $5 \text{ kg CO(NH}_2)_2 \cdot \text{m}^{-3}$ de álcool produzido, o que representa aproximadamente 16% da demanda de nitrogênio para a produção de cana-de-açúcar.

Escopo e estrutura da dissertação

O principal objetivo dessa dissertação foi avaliar a eficiência do tratamento anaeróbio da vinhaça de cana-de-açúcar, através de estudos das condições a serem aplicadas no processo. Para tanto, foi utilizado um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), monitorado por um *software* alimentado por medições em tempo real, visando a produção de (i) quantidades significativas de metano e (ii) um efluente tratado, mas ainda com quantidade de nutrientes útil para a fertirrigação. Os estudos foram baseados na determinação de melhores condições de temperatura, diluição e estabilização do pH para a digestão anaeróbia da vinhaça; estudo da partida e operação de um reator anaeróbio alimentado com vinhaça sob condições determinadas; estudo das relações dos diversos parâmetros disponíveis em tempo real com a operação do processo, principalmente, no que diz respeito à quantidade e teor do gás metano no biogás produzido; e definição de parâmetros para um reator anaeróbio em escala piloto, tratando vinhaça de cana-de-açúcar *in situ*.

No **Capítulo 2** são determinadas as condições para a digestão anaeróbia da vinhaça em um reator UASB em escala de bancada, operado sob condições mesofílicas. Testes de biodegradabilidade da vinhaça e de AME foram realizados inicialmente, para fornecer os primeiros parâmetros da degradação desse tipo de efluente. Em seguida, realizou-se testes em bateladas no reator.

No **Capítulo 3** são apresentados os resultados da avaliação métodos para a estabilização do pH da vinhaça durante a digestão anaeróbia no reator UASB. Foram testados bicarbonato de sódio e uréia como fontes para suplementação de alcalinidade para o sistema anaeróbio.

No **Capítulo 4** são apresentadas as conclusões e recomendações gerais deste trabalho.

Referências

- Acharya B.H., Mohana S. e Madamwar, D (2008). Anaerobic treatment of distillery spent wash – A study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresource Technology*, **99**, 4621-4626.
- Akarsubasi A. T., Ince O., Kirdar B., Oz N. A., Orhon D., Curtis T. P., Head I. M. e Ince B. K. (2005). Effect of wastewater composition on archaeal population diversity. *Water Research*, **39**(8), 1576-1584.
- Aquino S. F. de, Chernicharo C. a. (2005). Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **10**(2), 152-161.
- Aquino S. F. de, Chernicharo C. A., Foresti E., Santos M. D. e Monteggia, L. O. (2007). Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **12**(2), 192-201.
- Batstone D.J., Keller J. e Blackall L. L. (2004). The influence of substrate kinetics on the microbial community structure in granular anaerobic biomass. *Water Research*, **38**(6), 1390-1404.
- Björnsson L., Murto M., Jantsch T. G. e Mattiasson B. (2001). Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion. *Water Research*, **35**(12), 2833-2840.
- Borrero M. A., Pereira J. T. e Miranda E. E. (2003). Na environmental management method for sugar cane alcohol production in Brazil. *Biomass & Bioenergy*, **25**, 287-299.
- Bozadzhiev O. E., Valchevsko I. e Lalov I. G. (2007). Biometanation of distillery wastewater in an anaerobic baffled reactor system. *Bioautomation*, **8**(1), 146-153.
- Braile P. M. e Cavalcanti, J. E. (1979). *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. CETESB, São Paulo.
- Brasil (2010). 1º Levantamento da safra 2010/11 de cana-de-açúcar. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. CONAB.
- http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1_cana_10.pdf (acesso em 31/05/2010).
- Brasil (2006). Plano Nacional de Agroenergia: 2006-2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF.
- http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,2864458&_dad=portal&_schema=portal (acesso em 10/08/2009).
- Brasil (1978). *Portaria Minter Nº 323, de 29 de novembro de 1978*. Proíbe, a partir da safra 1979/1980, o lançamento, direto ou indireto, do vinhoto em qualquer coleção hídrica, pelas destilarias de álcool instaladas ou que venham a instalar no País. In: Diário Oficial da União, Brasília, DF.
- Brasil (1986). *Resolução CONAMA Nº 001 de 23 de janeiro de 1986*. Dispõe sobre os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental como um dos instrumentos da Política Nacional do Meio Ambiente. In: Diário Oficial da União, Brasília, DF.

Brasil (1984). *Resolução CONAMA Nº 002 de 05 de junho de 1984*. Determina a promoção de estudos e apresentação de um Projeto de Resolução contendo normas para o controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem das canas. In: Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CETESB (2006). *Norma técnica P4.231 – Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola*. São Paulo.

Cabello P. E., Scognamiglio F. P. e Terán F. J. (2009). Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, **6**(1), 321-338.

Camargo J. A., Pereira N., Cabello P. E. e Terán F. J. (2009). Viabilidade da aplicação do método respirométrico de Bartha para análise da atividade microbiana de solos sob aplicação de vinhaça. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, **6**(2), 264-271.

Canasul (2009). *Palestra do Governador de Mato Grosso do Sul, André Puccinelli, na abertura da 3ª edição do Canasul*. In: Canasul, 3º Congresso de Tecnologia na Cadeia Produtiva da Cana-de-Açúcar. Campo Grande, MS.

Chellapandi P., Prabakaran D. e Uma, L. (2010). Evaluation of methanogenic activity of biogas plant slurry for monitoring codigestion of ossein factory wastes and cyanobacterial biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **162**, 524-535.

Chen J. C. (1993). Byproducts of cane sugar processing. In: *Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufactures and their chemists*. Chen e Chou C. C. (eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 375-431.

Chernicharo C. A. (2007). *Reatores anaeróbios*. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v.5, Departamento de Engenharia Sanitária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Corazza R. I. (1999). *Reflexões sobre o papel das políticas ambientais e de ciência e tecnologia na modelagem de opções produtivas “mais limpas” numa perspectiva evolucionista: um estudo sobre o problema da disposição da vinhaça*. In: III Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica. Recife, Pernambuco.

Doelsch E., Masion A., Cazeville P. e Condom N. (2009). Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. *Waste Management*, **29**(6), 1929-1935.

Ensinas A. V., Nebra S. A., Lozano M. A. e Serra L. M. (2007). Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conversion and Management*, **48**(11), 2978-2987.

Fannin K. F. e Biljetina, R. (1987). Reactors Designs. In: *Anaerobic digestion of biomass*. Chynoweth D. P. e Isaacson R. (eds.) Elsevier Applied Science, London, 141-170.

Fantozzi F. e Buratti C. (2009). Biogas production from different substrates in a experimental Continuously Stirred Tank Reactor Anaerobic Digester. *Bioresource Technology*, **100**(23), 5783-5789.

Farina R., Cellamare C. M., Stante L. e Giordano, A. (2004). *Pilot scale anaerobic sequencing batch reactor for distillery wastewater treatment*. In: 10th IWA World Congress on Anaerobic Digestion. Montreal, Canada, 1381-1386.

- Foresti E., Florêncio L., van Haandel A. C., Zaiat M. e Cavalcanti P. F. (1999). Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Campos J. R. (ed.), PROSAB, ABES, Rio de Janeiro.
- Fredriksson H., Baky A., Bernesson S., Nordberg A., Norén O. e Hansson, P. A. (2006). Use of on-farm produced biofuels on organic farms – Evaluation of energy balances and environmental loads for three possible fuels. *Agricultural Systems*, **89**(1), 184-203.
- Gerardi, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. Wiley & Sons, New Jersey.
- Giachini C. F. e Ferraz M. V. (2009). Benefícios da utilização de vinhaça em terras de plantio da cana-deaçúcar: revisão de literatura. *Revista Científica Eletrônica de Agronomia*, **15**(anoVII).
- Guwy A. J., Hawkes F.R., Wilcox S. J. e Hawkes D. L. (1997). Neural network and n-off control of bicarbonate alkalinity in a fluidized-bed anaerobic digester. *Water Research*, **31**(8), 2019-2055.
- Harada H., Uemura S., Chen A. e Jayadevan J. (1996). Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB Reactor. *Bioresource Technology*, **55**, 215-221.
- Jordão E. P. e Pessoa C. A. (1995). *Tratamento de esgotos domésticos*. ABES, Rio de Janeiro.
- Leitão R. C., van Haandel A. C., Zeeman G. e Lettinga G. (2006). The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. *Bioresource Technology*, **97**(9), 1105-1118.
- Lettinga G. e van Haandel A. C. (1993). Anaerobic digestion for energy production and environmental protection. In: *Renewable energy: sources for fuels and electricity*. Johansson T. B., Kelly H., Reddy A. K. e Williams, R. H. (eds.). Island Press, Washington, D.C., pp. 817-839.
- Ludovice M. T. (1997). *Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático*. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- Martín M. A., Raposo F., Borja R. e Martín A. (2002). Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. *Process Biochemistry*, **37**(7), 699-706.
- Miranda M. P., Benito G. G., San Cristobal N. e Heras Nieto C. (1996). Color elimination from molasses wastewater by *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, **57**(3), 229-235.
- Mohana S., Acharya B. K. e Madamwar D. (2009). Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*, **163**(1), 12-25.
- Nacheva P. M., Medina C., Tomasini C. e Hornelas Y. (2005). *Treatment of distillery vinasse using anaerobic expanded bed GAC reactor*. In: IWA, VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. Punta del Este, Uruguay.
- Pant D. e Adholeya A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. *Bioresource Technology*, **98**(12), 2321-2334.

Paula e Silva E. M. e Sakatsume F. (2007). A política brasileira de biocombustíveis. In: *The Brazilian Agriculture and Agro-Energy Policies*. São Paulo.

http://www.conservation.org.br/publicacoes/files/7_Politica_Biocomb_EMirra.pdf (acesso em 14/12/2008).

Paulo P. L., Villa G., Van Lier J. B. e Lettinga G. (2003). The anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions: pH and bicarbonate dependence. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **96**(3), 213-218.

Piacente F. J. (2005). *Agroindústria canavieira e o sistema de gestão ambiental: o caso das usinas localizadas nas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí*. Dissertação (Mestrado). Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

Pohland F. G. (1992). Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications and new horizons. In: *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*. Pohland F. G. (ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 1-34.

Polprasert C. (1996). *Organic waste recycling: technology and management*. John Wiley & Sons, Chichester, England.

Rajeshwari K. V., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K. e Kishore V. V. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 135-156.

Ribas M. M., Moraes E. D. e Foresti E. (2007). Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, **12**(3), 240-246.

Ribas M. M., Chinalia F. A., Pozzi E. e Foresti E. (2009). Microbial succession within an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating cane vinasse at 55 °C. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **52**(4), 1027-1036.

Russo C., Santanna Jr. G. L. e Pereira S. E. (1985). Na anaerobic filter applied to the treatment of distillery wastewaters. *Agricultural Wastes*, **14**(4), 301-313 (Resumo).

Ryan D., Gadd A., Kavanagh J. e Barton G. (2009). Integrated biorefinary wastewater design. *Chemical Engineering Research and Design*, **87**(9), 1261-1268.

Salomon K. R. e Lora E. E. (2009). Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogás in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, **33**(9), 1101-1107.

Samora R. (2010). Produção de etanol do Brasil deve subir 27,4 bi l. Reuters Brasil.

<http://br.reuters.com/article/domesticNews/idBRSPE62M07C20100323?sp=true> (Acesso em 05/06/2010).

Satyawali Y. e Balakrishnan M. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, **86**, 481-497.

Schnürer A., Zellner G. e Svensson B. H. (1999). Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in biogas reactors. *FEMS Microbiology Ecology*, **29**(3), 249-261.

- Silva M. A., Griebeler N. P. e Borges L. C. (2007). Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **11**(1), 108-114.
- Siqueira L. M. (2008). Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
- Siqueira L. M., Barros A. R., Amorim E. L., Damianovic M. H., Foresti E., Silva E. L. (2008). *Influence of increasing organic load on the treatment of sugarcane vinasse in an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR)*. In: IWA, IX Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia. Isla de Pasqua, CL, 345-351.
- Souza M. E., Fuzaro G. e Polegato A. R. (1992). Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Science and Technology*, **25**(7), 213-222 (Resumo).
- Speece R. E. (1987). Toxicity. In: *Anaerobic digestion of biomass*. Chynoweth D. P. e Isaacson R. (eds.). Elsevier Applied Science, London, pp. 129-140.
- Szmrecsányi T. (1994). Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no Estado de São Paulo. *Informações Econômicas*, SP, **24**(10), 73-82.
- São Paulo (1988). *Lei nº 6134 de 02 de junho de 1988*. Dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo e dá outras providências. São Paulo.
- Torres P., Pérez A., Cajigas A. A., Otero A. M. e González M. (2005). *Evaluación de diferentes alcalinizantes em el tratamiento anaeróbico de aguas fácilmente acidificables*. Caso: água residual Del processo de extracción de almidón de yuca. In: IWA, VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. Punta del Este, Uruguay, 571-575.
- Vavilin V. A., Rytov S. V. e Lokshina L. Y. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, **56**(2-3), 229-237.
- Vazzoler R. F., Manfio G. P. e Cañhos V. P. (1999). Diversidade no domínio *Archaea*. In: *Biodiversidade do Estado de São Paulo*. Cañhos V. P. e Vazzoler R. (eds.). v1. Microorganismos & Vírus. FAPESP, São Paulo, pp. 15-24.
- Ward A. J., Hobbs P. J., Holliman P. J. e Jones d. L. (2008). Optimisation of the digestion anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, **99**, 7928-7940.
- Wilkie A. C., Riedesel K. J. e Ownes J. M. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, **19**, 63-102.
- van Haandel A. C. e Lettinga G. (1994). Tratamento anaeróbico de esgotos: um manual para regiões de clima quente, EPGRAF, Campina Grande, PB.
- van Haandel A. C. (2005). Integrated energy production and reduction of environmental impact at alcohol distillery plants. *Water Science and Technology*, **52**(1-2), 49-57.
- von Sperling M. (2005). *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. Princípios de tratamento biológico de águas residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Efeitos do pH, tamponamento e diluição na biodegradabilidade anaeróbia da vinhaça

Resumo A vinhaça é um efluente com elevado teor de matéria orgânica e pH ácido, produzido a partir da fermentação e destilação do caldo e do melaço de cana no processo de produção do etanol. Por ser rica em nutrientes e minerais, como K, Ca, N e P, a vinhaça é utilizada na fertirrigação das lavouras de cana. A digestão anaeróbia da vinhaça reduz o seu potencial poluidor, produzindo biogás e conservando o seu valor como fertilizante. O objetivo do presente trabalho foi determinar as condições para a digestão anaeróbia da vinhaça, através de estudos dos efeitos do pH, tamponamento e concentração de matéria orgânica da vinhaça, em um reator UASB mesofílico, em escala de bancada. Um teste de biodegradabilidade indicou uma diluição de 8 gDQO.L⁻¹ (carga orgânica volumétrica de 4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) como melhor condição para operação do reator e que o aumento na concentração de vinhaça, aparentemente não inibe a atividade das arqueas metanogênicas. A seguir, o reator foi operado em bateladas com aumentos gradativos do percentual de vinhaça no substrato de 0% (alimentação composta apenas de açúcares e acetato), a 20%, 30%, 40% e 80% até atingir 100% (somente vinhaça). Na batelada a 100%, a eficiência de remoção de DQO foi de 85,2 ± 2,4%. A produção de biogás foi de 646, 500, 616, 239, 345 e 270 ± 32 mL_{biogás}.gDQO_{removida}⁻¹ nas bateladas a 0%, 20%, 30%, 40%, 80% e 100%, respectivamente.

Palavras-chave Biodegradabilidade; biogás; destilarias; metano; tratamento anaeróbio; vinhaça

Abstract Vinasse is an effluent with high organic matter content and low pH, produced by fermenting and distilling cane juice and molasses in the production of ethanol. Rich in nutrients and minerals, like K, Ca, N and P, vinasse is used for fertirrigation in sugarcane cultivation. Anaerobic digestion of vinasse reduces its pollution potential, while producing biogas and retaining the value as fertilizer. The goal of this study was to determine the conditions for anaerobic digestion of vinasse, by studying the effects of pH, buffer and concentration of organic matter, in a mesophilic UASB reactor in bench scale. A biodegradability test indicated a dilution of vinasse to 8 g DQO.L⁻¹ (organic loading rate of 4 gCOD.L⁻¹.d⁻¹) as the best condition for the anaerobic degradation, and that the increase in concentration of vinasse, apparently does not inhibit the activity of methanogenic Archaea. The reactor was then operated in batch mode with gradual increases of the percentage of vinasse in the substrate from 0% (feed composed only of sugars and acetate) through 20%, 30%, 40% and 80% until reaching 100% (feed being pure, although diluted, vinasse). In the batch of 100%, the efficiency of COD removal was 85,2 ± 2,4%. The biogas production was 646, 500, 616, 239, 345 and 270 ± 32 mL_{biogas}.gCOD_{removed}⁻¹ in the batches at 0%, 20%, 30%, 40%, 80% and 100% vinasse, respectively.

Keywords Biodegradability; biogas; distilleries; methane; anaerobic treatment; vinasse

INTRODUÇÃO

O etanol é produzido a partir de matérias-primas compostas por açúcares fermentáveis, tais como cana-de-açúcar e beterraba que são ricas em sacarose. Também pode ser produzido a partir de alguns polissacarídeos (por exemplo, amido) que são hidrolisados para obtenção de açúcares, e biomassa lignocelulósica (composto complexo de vários polissacarídeos). No Brasil e em países tropicais e subtropicais, a matéria-prima mais importante para produção de etanol é a cana-de-açúcar, seja sob a forma de caldo ou de melaço de cana (Cardona e Sánchez, 2007).

A vinhaça é o maior subproduto da produção de etanol: para cada litro produzido gera-se em torno de 12 a 15 litros de vinhaça (van Haandel, 2005). É um efluente com alto teor de matéria orgânica, especialmente ácidos orgânicos, açúcares e cátions como o K, Ca, Na e Mg (Doelsch *et al.*, 2009), de coloração marrom escura, ácido (em geral com pH entre 3,5 a 5,0), com alta concentração de sólidos, e temperatura em torno de 70 – 80 °C (Satyawali e Balakrishanan, 2008), o que faz com que esse efluente seja uma ameaça ao meio ambiente se disposto de maneira inadequada (Silva *et al.*, 2007).

Os principais constituintes de baixo peso molecular da vinhaça são o acetato, lactato, formiato, propionato, aconitato, além dos açúcares, lactose, glicose, sacarose, frutose, manitol, entre outros (Doelsch *et al.*, 2009). A variação da composição da vinhaça é função de vários fatores, entre eles o processo produtivo: vinhaça de mosto de melaço de cana é mais rica em matéria orgânica do que a vinhaça gerada a partir do mosto de caldo de cana (Lettinga e van Haandel, 1993).

Por ser rica em matéria orgânica composta por carboidratos, em sua grande maioria açúcares, a vinhaça é conhecida como um efluente de rápida acidificação. A digestão anaeróbia tem se mostrado como alternativa atraente para o tratamento da vinhaça (Feijoo *et al.*, 1995), pois, além de reduzir a carga orgânica preservando os nutrientes necessários para a fertirrigação, também produz um gás, o metano (CH₄), o qual é fonte de energia renovável (Ahring, 2003). Diversos autores têm estudado a digestão anaeróbia da vinhaça a temperaturas mesofílicas, 35 a 37 °C (Farina *et al.*, 2004; Siqueira *et al.*, 2008, Cabello *et al.*, 2009) e termofílicas, em torno de 55 °C (Souza *et al.*, 1992; Vlissidis e Zouboulis, 1993; Ribas *et al.*, 2005).

Os principais componentes do biogás formado no processo de digestão anaeróbia são o metano e o dióxido de carbono, e dependendo da matéria orgânica degradada, pode conter ainda traços ou quantidades significativas de contaminantes indesejáveis, tais como sulfeto de hidrogênio (H₂S) e amônia (NH₃), que podem causar corrosão e incrustação nos dispositivos

térmicos e gerar emissões perigosas. A qualidade do biogás formado é muito importante e sua purificação representa um passo fundamental no processo de produção visando a aplicação final do biogás (Converti *et al.*, 2009). Para obter um bom desempenho, o processo de digestão anaeróbia deve ser mantido em ótimas condições operacionais e ambientais. A atividade dos microrganismos e o papel da comunidade microbiana dentro do reator anaeróbio também são de extrema importância para que o processo seja estável (Demirel *et al.*, 2009).

Geralmente, as instabilidades no processo de digestão anaeróbia são de difícil detecção antes que o sistema seja gravemente afetado com consequente redução da produção de biogás. Muitas vezes, os reatores são operados com baixa carga orgânica para prevenir a ocorrência de problemas. O uso de sensores de monitoramento do processo pode otimizar a operação e assegurar a máxima utilização do volume do reator reduzindo, assim, possíveis falhas no processo (Ahring, 2003).

Fatores ambientais como disponibilidade de nutrientes, temperatura, pH, alcalinidade e presença de compostos tóxicos influenciam na atividade da população de microrganismos e em suas interações (van Haandel e Letinga, 1994). Por exemplo, a redução da temperatura afeta mais os microrganismos metanogênicos do que os acidogênicos (Schroeder, 1977). A faixa ideal de pH para a digestão anaeróbia é entre 6,8 a 7,2 (Ward *et al.*, 2008).

O equilíbrio carbonato-bicarbonato é um fator importante no sistema de tamponamento para valores de pH próximos do neutro. O aumento de dióxido de carbono (CO_2) no sistema, proveniente do metabolismo bacteriano, aumenta as concentrações de ácido carbônico (H_2CO_3) e de íons hidrogênio (H^+). Se a atividade dos microrganismos metanogênicos for baixa, o CO_2 irá acumular no sistema. Neutralizar a ação dos ácidos orgânicos também contribui para a manutenção da alcalinidade (Schroeder, 1977).

O objetivo do presente trabalho foi estudar as condições a serem aplicadas no processo de digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar, através de estudos dos efeitos de pH, tamponamento e diluição da vinhaça, utilizando um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) em escala de bancada, operando em regime de bateladas. Para otimizar a digestão anaeróbia da vinhaça, o processo foi monitorado por um computador através de medições em tempo real para produção de biogás com elevado teor de metano. Testes de dosagem de tampão e de biodegradabilidade da vinhaça também foram realizados. Os parâmetros definidos neste trabalho serão utilizados em um reator anaeróbio em escala piloto, tratando vinhaça de cana-de-açúcar *in situ*.

MATERIAL E MÉTODOS

No desenvolvimento do trabalho, foram realizados os seguintes experimentos: primeiramente, realizou-se a caracterização da vinhaça para verificar a constituição físico-química desse efluente; testes de biodegradabilidade para avaliar os potenciais de degradação da matéria orgânica presente na vinhaça e de produção de metano; teste de dosagem de bicarbonato como meio para estabilizar o pH da vinhaça visando o uso otimizado; teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) para quantificar a atividade da população metanogênica da biomassa para inóculo do reator; e teste em bateladas no reator UASB, para avaliar o processo gradativo da substituição de substrato sintético por vinhaça diluída.

Caracterização físico-química da vinhaça

Quatro usinas no estado de Mato Grosso do Sul, sendo duas de produção de etanol e duas de açúcar e etanol, foram selecionadas para a caracterização físico-química de suas vinhaças. As coletas desses efluentes foram realizadas na tubulação de saída do tanque de destilação. As temperaturas de lançamentos das vinhaças coletadas variaram entre 68 e 80 °C.

Os quatro lotes de vinhaça foram identificados como A, B, C, e D, sendo A e B vinhaças provenientes de mosto de caldo e C e D de mosto misto (mostos de melaço e de caldo). Os lotes de vinhaça A, B e C foram coletados em amostras simples e o lote D, amostra composta no período de 24 horas. Após o resfriamento e separação das amostras de cada lote para a caracterização físico-química, a vinhaça era armazenada em frascos de Politereftalato de etileno (PET) e congelada a uma temperatura de -18 °C.

Para caracterização das amostras, realizaram-se análises físico-químicas dos parâmetros (método analítico): acidez volátil de acordo com Silva (1977), alcalinidade total (conforme Ripley *et al.*, 1986⁹ citados por Chernicharo, 2007), condutividade elétrica (2510-B), DQO (5220-C), fósforo total (4500-P D), nitrogênio nitrato (4500-NO₃⁻ E), nitrogênio Kjeldahl (4500-N_{org.} B), nitrogênio amoniacal (4500-NH₃ B), nitrogênio orgânico (4500-N_{org.} B), nitrogênio total (4500-C), pH (4500-H⁺ B), sulfato total (4500-SO₄²⁻ E), temperatura da amostra (2550-B) e turbidez (2130-B).

Adicionalmente, da amostra composta, também foram realizadas análises dos seguintes parâmetros (método analítico): cálcio (2340-B), DBO₅ (5210-B), nitrogênio nitrito (4500 NO₂⁻ B), salinidade (2510-B), sólidos totais (2540-B), sólidos fixos totais (2540-E),

⁹ Ripley L. E., Boyle W. C. e Converse J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *J. WPCF*. **58**, 5, 406-411.

sólidos voláteis totais (2540-E), sólidos dissolvidos totais (2540-D) e sólidos suspensos totais (2540-D).

A metodologia de coleta, preservação e análises foram realizadas conforme técnicas preconizadas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed. (APHA; AWWA; WPCF, 2005). Também se estudou a estabilidade do pH através de medições diárias desse parâmetro por um período de 20 dias.

Substrato Sintético

O substrato sintético utilizado nos testes de biodegradabilidade, AME e bateladas do reator UASB era composto por 80% açúcares (87,5% sacarose [açúcar comercial] e 12,5% glicose anidra dextrose ($C_6H_{12}O_6$) P.A. [Vetec, RJ]) e 20% acetato de sódio anidro (CH_3COONa) P.A. (Vetec, RJ) baseado na DQO exercida pelo substrato ($g.L^{-1}$). Essa composição de substrato foi utilizada visando à semelhança com a matéria orgânica de fácil degradação presente na vinhaça.

Solução de macro e micronutrientes

A solução de nutrientes utilizada nos testes de biodegradabilidade da vinhaça e AME do lodo de inóculo do reator UASB foi adaptada de Paulo *et al.* (2003), com a seguinte composição ($g.L^{-1}$): NH_4Cl (0,28), $MgSO_4.7H_2O$ (0,1), $K_2HPO_4.3H_2O$ (0,25), $CaCl_2.2H_2O$ (0,01). Foram adicionados 1,5 mL de solução de elementos traços (Paulo *et al.*, 2003). Para o teste em bateladas no reator UASB, as soluções de macro e micronutrientes utilizadas foram as descrito em Chernicharo (2007), baseado na necessidade mínima de nutrientes requerida pelos microrganismos.

A solução estoque de macronutrientes era de seguinte composição ($g.L^{-1}$): $Na_2S.7H_2O$ (1,0), NH_4Cl (10,0), KH_2PO_4 (13,0), K_2HPO_4 (3,0), $CaCl_2$ (1,51), $MgCl_2.6H_2O$ (4,266), extrato de levedura (1,0), EDTA dissódico (1,0). A solução de micronutrientes era composta por ($g.L^{-1}$): $NiCl_2.6H_2O$ (4,434), $CoCl_2.6H_2O$ (3,317), $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (1,2086), $ZnCl_2$ (1,3696), $MnCl_2.4H_2O$ (0,7894), $CuCl$ (0,1706), H_3BO_3 (0,6872), Na_2SeO_3 (0,1538). A solução de ferro foi preparada com $95,4670g.L^{-1}$ de $FeCl_3.6H_2O$.

Tanto a solução de ferro, quanto a de micronutrientes continham $1,0 g.L^{-1}$ de EDTA dissódico e 1% de HCl 37%. Foram adicionados ao substrato 100 mL da solução de macronutrientes, 0,5 mL.gDQO⁻¹ da solução de ferro e da solução de metais.

Teste para dosagem de bicarbonato

O tampão testado foi o bicarbonato de sódio (NaHCO_3)P.A. (Dinâmica, SP). Foram testadas duas concentrações de bicarbonato (HCO_3^-), 0,29 e 0,58 $\text{gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ e um controle (sem adição de HCO_3^-). O teste foi realizado em frascos de vidro âmbar de 500 mL de volume e 20% de *headspace*. O inóculo utilizado foi lodo de estação de tratamento de esgoto (sem ativação) com 0,067 $\text{gSVT} \cdot \text{g}_{\text{lodo úmido}}^{-1}$ e concentração de 4 $\text{gSVT} \cdot \text{L}^{-1}$ em cada frasco.

A vinhaça foi diluída com água de potável até concentração de 7,5 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$. Em seguida, adicionou-se nos frascos, 24 g de lodo úmido, 1,2 g NaHCO_3 (teste com 0,29 $\text{gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$), 2,4 g NaHCO_3 (teste com 0,58 $\text{gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$) e vinhaça diluída até completar o volume de 400 mL nos frascos de vidro.

O frasco controle foi preparado apenas com lodo e vinhaça diluída. Após fechar os frascos com tampas de borracha e lacre de alumínio, efetuou-se a purga do oxigênio do *headspace* com N_2 no frasco controle e com uma mistura de gás composto de 30% CO_2 e 70% N_2 (White Martins, MS) nos frascos com bicarbonato, conforme protocolo descrito em Chernicharo (2007), por 5 minutos. Os frascos foram climatizados em estufa a temperatura de cerca de 30 °C.

O experimento foi conduzido por um período de 25 dias, sendo avaliados o efeito da adição do tampão através de medições diárias do pH e a eficiência de remoção da matéria orgânica através de análises de DQO, no início e fim das bateladas.

Testes de biodegradabilidade

O inóculo utilizado no teste era lodo do reator UASB da estação de tratamento de esgoto Salgado Filho em Campo Grande - MS, armazenado por um período em geladeira e após, ativado por 53 dias. Para a ativação utilizou-se o substrato sintético (8 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ de açúcares e 2 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ de acetato). Soluções de macro e micronutrientes e de ferro foram adicionadas ao substrato. Bicarbonato de sódio (0,436 $\text{gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$) foi utilizado para suplementação de alcalinidade. Foi realizada análise de SVT para quantificar a massa de lodo a ser ativada.

Em um kitassato de 2,5 L, 970 g de lodo, 1,2 L de substrato, nutrientes e tampão foram acondicionados e aclimatados à temperatura de aproximadamente 30 °C, sob agitação orbital automática de 50 rpm (banho-maria) e uma agitação manual diária. A purga do oxigênio no *headspace* foi realizada com mistura gasosa de N_2 e CO_2 . Realizava-se a realimentação do lodo sempre que a DQO da solução de ativação era reduzida a 70% da DQO inicial de alimentação. Pouco antes da realização do teste de biodegradabilidade, peneirou-se o lodo

para posterior pesagem da massa a ser utilizada no experimento. O teste de biodegradabilidade foi realizado em triplicatas, em 33 frascos de vidro âmbar de 110 e 500 mL de volume, com *headspace* de 20% (Tabela 2.1).

O substrato sintético (0,4 e 1,6 gDQO.L⁻¹ de acetato e açúcares, respectivamente) foi o mesmo já descrito e a vinhaça foi a proveniente da usina D. Utilizou-se água de potável para diluir a vinhaça baseado no valor de DQO conforme especificações do teste descritas na Tabela 2.1. A concentração de lodo inoculado em cada frasco era de 4 gSVT.L⁻¹ e 0,0788 gSVT.g_{lodo úmido}⁻¹.

Os frascos foram preparados com lodo, substrato (no caso do sintético, adição de solução de nutrientes e ferro) e bicarbonato (para os testes que incluíam esse tampão). A purga do oxigênio no *headspace* dos frascos foi realizada com N₂ (frascos sem adição de tampão) ou mistura dos gases N₂/CO₂ (frascos com adição de tampão). Os frascos com os substratos S2, S2+B e V2 foram acondicionados no banho-maria sob as mesmas condições já citadas na ativação do lodo e os demais frascos no agitador com cúpula termostatizada (Figura 2.1) a aproximadamente 30 °C.

Tabela 2.1. Condições dos testes de biodegradabilidade.

Código	Substrato	DQO (g _{O₂} .L ⁻¹)	gHCO ₃ ⁻ .gDQO ⁻¹	Massa de inóculo (g)	pH inicial da mistura
S2 ^a	solução sintética	2	0	20,3	7,40
S2+B ^a	solução sintética	2	0,436 ^d	20,3	8,27
V2 ^a	vinhaça diluída	2	0	20,3	4,15
V2+B ^a	vinhaça diluída	2	0,436 ^d	20,3	8,15
V8 ^b	vinhaça diluída	8	0	20,3	4,22
V8+B ^b	vinhaça diluída	8	0,436 ^d	4,6	8,19
V17 ^a	vinhaça diluída	17	0	4,6	4,21
V17+B ^a	vinhaça diluída	17	0,436 ^d	20,3	7,89
V34 ^a	vinhaça bruta	34	0	20,3	4,13
V34+B ^a	vinhaça bruta	34	0,436 ^d	20,3	7,76
V34+pH7 ^{a, c}	vinhaça bruta	34	0	20,3	7,04

^a acondicionado em frasco de vidro de 500 mL; ^b acondicionado em frasco de vidro de 110 mL; ^c pH corrigido utilizando soluções de NaOH 0,1, 1 e 6 N; ^d antes de adicionar o tampão, o pH foi neutralizado com NaOH.

Para a medição do gás metano presente no biogás utilizou-se o método de medição direta do volume de metano relatado em Aquino *et al.* (2007), no qual o biogás é lavado com solução de NaOH para que ocorra absorção do CO₂, conforme as reações (Eq. 2.1, 2.2 e 2.3).



Assume-se que os principais constituintes do biogás formado nos testes são o CO_2 e o CH_4 .

O biogás produzido no frasco era coletado através de uma mangueira de látex impermeável a gases, até um frasco de Mariotte com solução de NaOH 16%. A pressão dentro do Mariotte foi estabilizada conectando uma agulha na tampa antes de conectar ao frasco de reação, para igualar a pressão interna à pressão atmosférica. Uma nova desestabilização era provocada pela pressão de metano, expulsando parte da solução de NaOH, a qual correspondia ao volume de metano produzido (Figura 2.2).

As coletas de amostras para medições de pH e análises de DQO foram realizadas com seringa e agulha, introduzidos pela tampa de borracha dos frascos evitando, assim, vazamento do biogás ou contaminação dos frascos. Devido a condições experimentais, nem todos os frascos puderam ser avaliados até o fim do teste. Após 11 dias do início do experimento, o frasco do teste V17 foi retirado. Após 13 dias, problemas com o agitador causaram a retirada dos frascos dos testes (n.º de frascos): V2 (1), V2+B (1), V8 (1), V17+B (2), V34 (2), V34+B (3). E, após 25 dias de teste, contaminação com NaOH ocasionou a retiradas dos frascos V8 (1) e V8+B (1).



Figura 2.1. Agitador adaptado composto por cúpula de acrílico e termostato.



Figura 2.2. Medição de biogás no teste de biodegradabilidade.

Teste de AME do inóculo do reator UASB

Foram testados os lodos de duas lagoas de armazenamento de vinhaça (lagoa A e B) localizadas nas imediações da usina D, para escolha do inóculo do reator UASB. Escolheu-se esse tipo de lodo para o teste devido à condição anaeróbia das lagoas de armazenamento de vinhaça e pelo fato do lodo, possivelmente, já estar adaptado à vinhaça. A metodologia utilizada no teste de AME foi a mesma do teste de biodegradabilidade aplicada para os frascos com substrato sintético (açúcares $1,6 \text{ gDQO.L}^{-1}$ e acetato $0,4 \text{ gDQO.L}^{-1}$) e bicarbonato. O

teste foi realizado em duplicatas, em frascos de 500 mL. Os lodos das lagoas A e B tinham concentração de SVT de 0,0978 e 0,1155 g.g_{lodo úmido}⁻¹, respectivamente, e não foram ativados previamente. Os resultados obtidos foram comparados com a AME do lodo de ETE (teste S2+B), considerando o mesmo tempo experimental. Análises de DQO inicial e final foram realizadas para verificar a eficiência na conversão de metano.

Reator UASB operando em regime de bateladas

Um reator UASB de vidro, volume total de 0,92 L foi montado dentro de uma estufa com aquecimento (temperatura mesofílica), e equipado com bombas peristálticas (Dosamini 5900, Provitec, SP), para alimentação e recirculação do efluente. Dentro do reator foram colocadas esferas de vidro para impedir caminhos preferenciais do afluente. No separador trifásico foi montado um medidor de pH (Dosatronc PH1000 Top, Provitec, SP) e sonda de pH (DME CV2, Digimed, Brasil) (Figura 2.3).

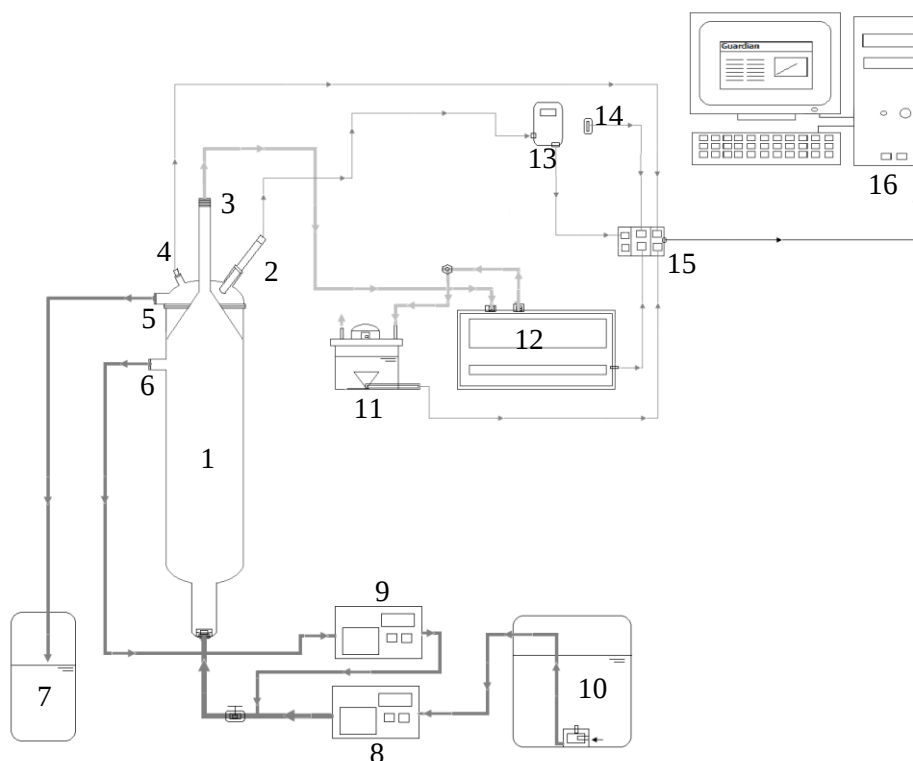


Figura 2.3. Esquema do reator UASB e sistema de monitoramento em tempo real: 1 – reator UASB; 2 – sensor de pH; 3 – saída de biogás; 4 – sensor de temperatura dentro do reator; 5 – saída de efluente; 6 – recirculação de efluente; 7 – recipiente de coleta de efluente; 8 – bomba peristáltica afluente; 9 – bomba peristáltica de recirculação; 10 – recipiente do afluente armazenado à 10±2 °C; 11 – medidor de vazão de biogás; 12 – medidor/sensor de CH₄; 13 – medidor de pH; 14 – sensor de temperatura ambiente; 15 – placa de aquisição de dados; 16 – computador com *software Guardian*.

Monitorou-se o biogás formado usando um medidor de infravermelho para CH₄ (Madur-D01, Madur, Austria) e um medidor de volume de biogás por pulso fabricado por Boncz *et al.* (2008). Esses equipamentos eram conectados a um computador (PC Pentium II, Windows 2000), por meio de uma placa de conversão de sinal analógico/digital (USB-1208LS, MCC, USA), sendo nesse, instalado um *software* de monitoramento *on-line*, “Guardian 1.2”, desenvolvido por Boncz *et al.* (2008).

Os parâmetros volume de biogás, temperatura, pH, e teor de CH₄ foram monitorados em tempo real e a cada 15 segundos eram registrados. No intervalo de 15 minutos, o software realizava a média dessas medições, bem como a determinação do desvio padrão.

O lodo utilizado na partida do reator UASB foi submetido a condições de estresse e alimentado periodicamente com vinhaça (SVT de 0,0967 g.g_{lodo úmido}⁻¹). O compartimento de digestão do reator foi de 1/3 do volume total. O substrato dos testes em bateladas, inicialmente, era o sintético visando, assim, a recuperação da atividade do lodo.

Na sequência, o substrato sintético foi sendo substituído gradativamente por vinhaça diluída com água potável. O valor de DQO e de tampão do substrato das bateladas foram, respectivamente, as que obtiveram melhores resultados nos testes de biodegradabilidade e de dosagem de bicarbonato. A vinhaça utilizada nos testes foi a proveniente da usina B. As condições dos testes em bateladas são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Condições dos testes no reator UASB em regime de bateladas.

% vinhaça	Nº bateladas	Tempo de batelada (dias)	V _{ascensional} de recirculação (cm.h ⁻¹)	Q _{recirculação} (L.d ⁻¹)	pH _{inicial}	DQO _{inicial} (mg.L ⁻¹ O ₂)
0	1 ^a	4,08	0,99	0,73	7,5	7,19±0,36
20	1	3,76	0,99	0,73	7,5	7,43±0,23
30	1	6,23	0,99	0,73	7,5	7,04±0,32
40	3 ^b	5,01	2,45	1,80	7,2±0,35	7,88±0,15
80	1 ^b	6,00	2,45	1,80	6,8	7,92±0,27
100	3 ^b	4,05	2,45	1,80	6,7±0,02	7,82±0,09

^a para ativação da biomassa, foram realizadas 7 bateladas anteriores a essa, com substrato sintético;

^b realizou-se um número maior de bateladas (incluindo uma batelada com 60% vinhaça), contudo problemas experimentais ocorreram, impossibilitando a apresentação dos resultados.

O substrato era mantido refrigerado à temperatura de 10±2 °C (na alimentação do reator) para preservar suas características físico-químicas. Uma bomba submersa de vazão 90 L.h⁻¹ (S90 Sarlobetter, SP) introduzida no recipiente de entrada fazia a homogeneização da solução. Amostras para análise de DQO foram coletadas no início e fim de cada batelada.

Tratamento dos dados

O cálculo da atividade metanogênica específica (AME) foi realizado utilizando a massa de lodo de inóculo (g SVT) e a taxa máxima de produção de metano ($\text{mg DQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{d}^{-1}$), no trecho de maior inclinação das curvas de conversão de DQO_{CH_4} (Aquino *et al.*, 2007). A carga de DQO removida e convertida em metano (DQO_{CH_4}) foi calculada em função da vazão de CH_4 corrigida pelos parâmetros operacionais de temperatura, pressão, constante dos gases e volume molar do CH_4 (Chernicharo, 2007).

O volume de biogás obtido pelo medidor de vazão foi corrigido em função da temperatura ambiente, pressão parcial de vapor d'água e pressão hidrostática do medidor de vazão de gás. Para essas correções utilizou-se o princípio das leis dos gases geral, conforme Equação 2.4. A metodologia usada nos cálculos foi a do *MilliGascounter*^{®10} (Ritter, 2005).

$$V_N = V_i \cdot \frac{P_a - P_v + P_L}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_a} \quad (2.4)$$

Onde: V_N = volume normalizado de biogás (mL), V_i = volume medido (mL), $P_a = P_N$ (mbar), P_v = pressão parcial de vapor d'água (mbar), P_L = pressão hidrostática sobre a câmara de medição: 1,5 (mbar), P_N = pressão atmosférica: 1013,25 (mbar), T_N = temperatura normal: 273,15 (K), T_a = temperatura ambiente (K).

O percentual de metano no biogás foi medido por um sensor de infravermelho. Nas bateladas em que esse equipamento ainda não havia sido instalado no sistema, considerou-se a média do percentual de CH_4 obtida nos experimentos (vinhaça 100%) em que esse sensor esteve presente. O tratamento dos dados obtidos dos monitoramentos *on-line* e *off-line* (análises físico-químicas) e a estatística descritiva dos experimentos foram realizados no software Excel[®].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas da caracterização da vinhaça (amostras A, B, C e D) são apresentados na Tabela 2.3. Os resultados foram comparados com os obtidos por Elia Neto e Nakondo (1995)¹¹ citados por Prezotto (2009), em um levantamento realizado em usinas do processamento de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo. Os resultados de DQO

¹⁰ Milligascounter é uma marca registrada da Ritter Apparatebau GmbH, Bochum, DE.

¹¹ Elia Neto, A.; Nakahondo, T. (1995). *Caracterização físico-química da vinhaça* - projeto nº 9500278. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba, 26 p.

(vinhaças C e D), fósforo total (vinhaça B), nitrogênio total (vinhaça D), pH (vinhaças A e D), ST, SVT, SDT e SST (vinhaça D) foram similares aos apresentados por Elia Neto e Nakondo (1995).

Tabela 2.3. Caracterização físico-química da vinhaça de quatro usinas no Estado de Mato Grosso do Sul e comparação com resultados da literatura.

Parâmetros	Unidade	Vinhaça				Literatura ^c
		A ^a	B ^a	C ^b	D ^b	
Acidez volátil	g _{CH₃COOH} .L ⁻¹			5,06	4,8	
Alcalinidade total	g _{CaCO₃} .L ⁻¹	ND ^d	ND ^d	ND ^d	ND ^d	
Condutividade	µS.cm ⁻¹			7090	6433	
Cálcio	g _{Ca} .L ⁻¹				0,61	0,37
DBO ₅	g _{O₂} .L ⁻¹				6,6 ^e	16,9
DQO	g _{O₂} .L ⁻¹	19,9	15,5	33,6	34,1	28,4
Fosfato total	g _{PO₄³⁻} .L ⁻¹	0,118	0,045	0,139	0,130	0,046
Nitrogênio nitrito	g _N .L ⁻¹				0,003	
Nitrogênio nitrato	g _N .L ⁻¹	0,010	0,005	0,021	0,025	
Nitrogênio Kjeldahl	g _N .L ⁻¹			1,267	0,478	
Nitrog. amoniacal	g _N .L ⁻¹			0,123	0,024	0,011
Nitrogênio orgânico	g _N .L ⁻¹			1,144	0,454	
Nitrogênio total	g _N .L ⁻¹			1,288 ^{f, g}	0,506 ^f	0,357
pH		4,20	3,89	3,99	4,11	4,20
Salinidade	‰				3,5	
Sulfato total	g _{SO₄²⁻} .L ⁻¹				0,7	1,6
Temperatura	°C	80	74	68	80	89
Turbidez	NTU	3067	1917	8306	8453	
ST	g _{ST} .L ⁻¹				26,5±0,86	25,2
SFT	g _{SFT} .L ⁻¹				6,0±0,05	12,2
SVT	g _{SVT} .L ⁻¹				20,5±0,81	18,6
SDT	g _{SDT} .L ⁻¹				22,3±1,50	18,4
SST	g _{SST} .L ⁻¹				4,2±0,64	4,0

^a vinhaça de mosto de caldo da produção de etanol; ^b vinhaça de mosto misto da produção de etanol e açúcar; ^c Fonte: Elia Neto e Nakahondo (1995) citados por Prezotto (2009), média de 64 amostras de vinhaça de 28 usinas do Estado de São Paulo; ^d não detectado; ^e a análise de DBO₅ foi realizada apenas na amostra D e pode não representar exatamente a matéria orgânica biodegradável presente na vinhaça, uma vez que o volume para a diluição da amostra foi ínfimo; ^f soma dos nitrogênios nitrito, nitrato e Kjeldahl; ^g não foi analisado a parcela do nitrogênio nitrito.

Os valores de DQO variaram entre 15,5 a 34,1 g.L⁻¹. Os menores valores foram encontrados para vinhaça de mosto de caldo proveniente da produção de etanol. As vinhaças de mosto misto das usinas C e D (produzindo açúcar além do etanol) apresentaram coloração mais escura, isso porque a vinhaça que possui em sua composição o melaço da produção de açúcar é mais concentrada, com maior teor de matéria orgânica devido à concentração de açúcares do processo de cristalização e evaporação do caldo de cana. Esse fato aumenta o teor de compostos orgânicos não-fermentáveis, que permanecem na vinhaça após a fermentação, contribuindo para o aumento de DQO (Wilkie *et al.*, 2000).

O nitrogênio orgânico representou a maior fração no total de nitrogênio das vinhaças analisadas, 88,8% na amostra da vinhaça C e 89,7% na D.

A análise gravimétrica de sólidos da vinhaça D permitiu calcular a composição da vinhaça (considerando a densidade da vinhaça igual a 1) em termos de água ($97,30 \pm 0,09\%$), material orgânico ($2,05 \pm 0,08\%$) e sais minerais ($0,60 \pm 0,005\%$). Os sólidos dissolvidos representaram $84 \pm 2,9\%$ do total de sólidos presentes na vinhaça. Longo (1994) indicou percentuais semelhantes: 96 a 98% de água e 2 a 4% de material orgânico e sais minerais.

O pH mínimo e máximo da vinhaça bruta avaliado em um período de 20 dias, foi de 3,99 e 4,25, respectivamente. A média foi de $4,15 \pm 0,06$, demonstrando não haver muita variabilidade desse parâmetro em períodos curtos de tempo.

O teste de dosagem de bicarbonato indicou que tanto 0,29, quanto $0,58 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ elevam o pH acima de 6,5 (Figura 2.4). Quando foi aplicado $0,29 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ obteve-se $73,0 \pm 2,3\%$ de eficiência de remoção de DQO e pH de $7,17 \pm 0,40$, e na aplicação de $0,58 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$, eficiência de remoção de DQO de $77,4 \pm 0,04\%$ e pH de $7,64 \pm 0,35$. No frasco controle, pH e eficiência de remoção de DQO foram de $5,06 \pm 0,29$ e $22,7 \pm 1,8\%$, respectivamente.

Chernicharo (2007) afirma que a faixa de pH para um desenvolvimento ótimo das arqueas metanogênicas é entre 6,6 e 7,4. O pH mínimo e máximo observados para $0,29$ e $0,58 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ foram, 6,52 e 7,87 e 7,02 e 8,40, respectivamente.

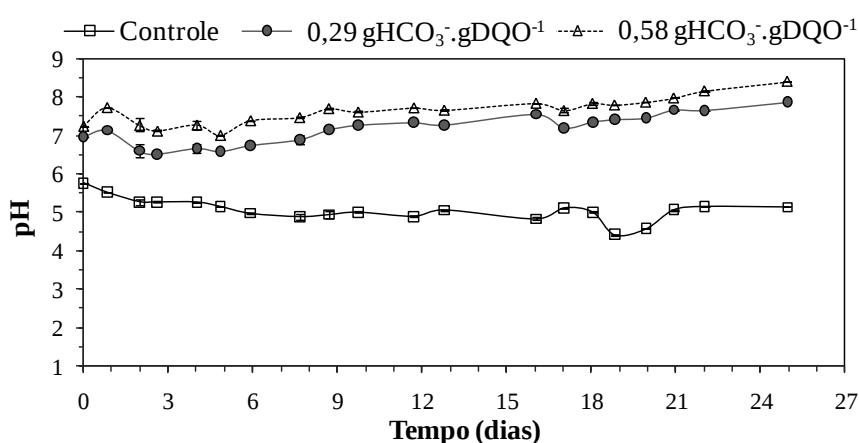


Figura 2.4. Teste da dosagem de bicarbonato (HCO_3^-) em função do pH.

Considerando o aumento na conversão de matéria orgânica em metano, de $4,4 \pm 1,9\%$ quando a dosagem foi de $0,58 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$, e que o pH na dosagem de $0,29 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ foi mais próximo da faixa ótima de crescimento das arqueas metanogênicas, optou-se por utilizar

a média das duas dosagens testadas ($0,436 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$) para estabilização do pH da vinhaça nos experimentos posteriores. Essa quantidade é compatível com os $0,363 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ utilizados por Harada *et al.* (1996) para estabilizar o pH da vinhaça em torno de 7,3. Contudo, é bem menor que os $0,726 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ adicionados por Siqueira *et al.* (2008).

O teste de biodegradabilidade permitiu escolher a concentração de vinhaça com maior potencial para produção de metano, e também avaliar a necessidade de tamponamento, bem como correção do pH da vinhaça.

Os testes com adição de bicarbonato, S2+B (sintético) e V2+B (vinhaça) apresentaram comportamentos similares nas conversões diárias de metano ($57,2 \pm 4,3 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ e $49,6 \pm 4,5 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente) (Figura 2.5A). Tal comportamento é indício de que a composição do substrato sintético (sacarose, glicose e acetato) foi bem próxima da composição da matéria de fácil degradação presente na vinhaça utilizada nos testes. O acetato presente no teste S2+B, por ser alimento disponível para as acetoclásticas, foi consumido rapidamente. Assumindo que 70% do acetato foi convertido em metano¹², observou-se que no 3º dia havia ocorrido a conversão de $0,28 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$, indicando que, possivelmente, todo o acetato já havia sido consumido. O mesmo foi observado no teste V2+B.

Siqueira (2008), ao comparar testes de AME de substrato sintético e vinhaça, encontrou AME superior para o substrato vinhaça. Porém, como nesse caso a composição do substrato sintético foi somente o acetato, pode ter ocorrido o predomínio de microrganismos hidrogenotróficos, os quais acarretaram o acúmulo de ácido acético, uma vez que utilizam H_2 e CO_2 , em vez de acetato, como é o caso dos acetoclásticos, para formação de CH_4 e CO_2 .

Sem a adição de bicarbonato (experimentos S2 e V2) verificou-se um período de adaptação com baixa produção de metano até o 19º dia (Figura 2.5A). No caso do teste S2, o consumo de 93% do acetato passível de ser convertido a metano (assumindo mesma condição do teste S2+B, CH_4 a 70% no biogás) ocorreu no 2º dia. O pH em torno de 7 favoreceu as reações nessa condição, enquanto que o pH inicial 4 do teste V2 pode ter inibido as arqueas metanogênicas. Após esse período ocorreu uma intensa atividade em no teste S2, atingindo $1,54 \pm 0,15 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ no 37º dia, enquanto que no teste V2, a máxima conversão foi de $1,1 \pm 0,4 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ atingido no 41º dia. As conversões diárias de metano foram de $43,3 \pm 20,8$ e $35,3 \pm 11,6 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ para os testes S2 e V2, respectivamente.

¹² Adotando para o acetato, o mesmo percentual de CH_4 do processo de digestão de esgotos domésticos: CH_4 (70 a 80%) e CO_2 (20 a 30%) (Chernicharo, 2007).

A adição de bicarbonato na vinhaça (teste V8+B) dobrou a produção de CH_4 de $2,3 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ (sem adição de tampão) para $4,3 \pm 0,6 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ (com adição de tampão) no período de 55 dias, fato esse visualizado na fase de estabilização dos testes V8+B e V8 (Figura 2.5B). As conversões diárias de metano foram de $115,0 \pm 14,4 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ para o teste V8+B e $54,4 \pm 16,8 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ para o teste V8.

Até o 20º dia, a etapa acidogênica pode ter sido predominante em ambos os experimentos, pois a curva de conversão mostra um declínio no pH, seguido por aumento de pH e de produção de CH_4 . O baixo pH no teste V8 pode ser a explicação para o pouco consumo de DQO, sendo que esse diminuiu mais entre os dias 13 e 20, quando as condições de teste (temperatura e agitação) foram alteradas devido ao incidente com o agitador. Isso acarretou em um período maior de adaptação da biomassa ao substrato. No 26º dia apenas 6% do substrato havia sido convertido em metano. A estabilização ocorreu quando cerca de $2,2 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ foi consumida.

O aumento da concentração de vinhaça para $17 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ (condição tamponada, teste V17+B) não inibiu a atividade dos microrganismos. A conversão de metano foi de $105,8 \pm 5,5 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ até o 13º dia. Após esse período, perdeu-se a duplicata do teste, contudo continuaram-se as medições no frasco restante, o qual apresentou conversão de metano muito superior à observada até então, $302,9 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ (período que corresponde do 13º a aproximadamente o 100º dia).

Na condição sem bicarbonato (teste V17), o pH 5 não propiciou ambiente adequado para a conversão de CH_4 ($27,2 \pm 2,5 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) (Figura 2.5C). Ao dobrar a concentração de vinhaça para $34 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ (condição tamponada, teste V34+B), observou-se que a produção acumulada de metano no 13º dia foi de aproximadamente 70% da produção de metano do teste V17+B ($79,3 \pm 17,8 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$).

As medições no teste V34+B foram cessadas no 13º dia. O pH manteve-se em 5 na condição sem adição de bicarbonato (teste V34), semelhante ao que ocorreu com o teste V17. A conversão de metano até o 13º dia foi de $16,7 \pm 6,5 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, após esse período aumentou para $63,3 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, observado em apenas um frasco do teste (perdeu-se a duplicata).

O declínio no pH entre o 13º e 20º dia, observado nos testes V8 e V8+B, também foi notado no teste V34, provavelmente pelo mesmo motivo. Nos experimentos tamponados, a mudança

nas condições do teste parece não ter influenciado na velocidade da degradação do substrato. No teste V34+pH7 (34 gDQO.L⁻¹ com pH corrigido para 7), a atividade foi iniciada já nos primeiros dias de teste, mas o fato do pH baixar para 6 e depois 5,5 pode não ter favorecido a continuidade da produção de CH₄. A conversão de metano foi de $40,1 \pm 10,0$ mgDQO_{CH₄}.L⁻¹.d⁻¹ (Figura 2.5D).

O teste de biodegradabilidade (testes tamponados) indicou que mais da metade do substrato adicionado foi convertido em CH₄: $59,4 \pm 4,5\%$ (V2+B), $53,6 \pm 7,0\%$ (V8+B) e $53,1\%$ (V17+B). Nos testes sem adição de tampão, o percentual de degradação do substrato foi de $39,6 \pm 20,8\%$ (V2), $28,2\%$ (V8) e $6,6 \pm 0,5\%$ (V17) (Figuras 2.5A, 2.5B e 2.5C). No teste V34+B ocorreu forte indício de que a conversão seguiria os mesmos percentuais dos demais experimentos tamponados, pois no 13º dia, o dobro de DQO_{CH₄} já havia sido formado, em comparação à conversão em metano do V17+B.

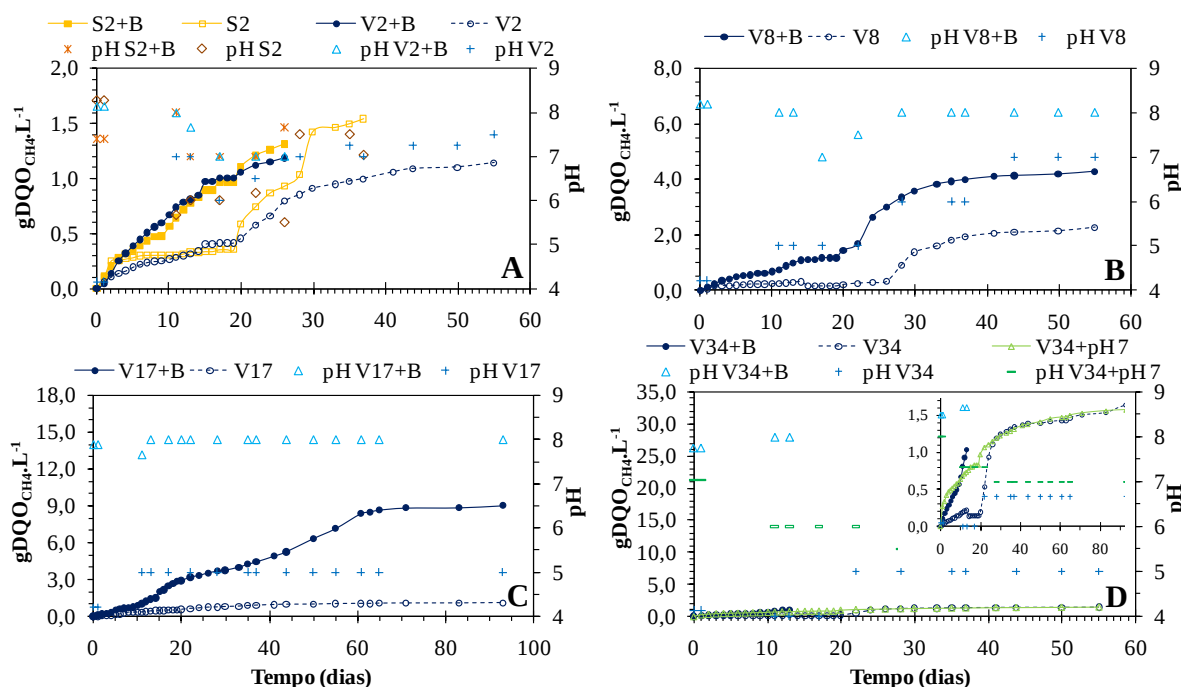


Figura 2.5. Testes de biodegradabilidade: A) S2+B – sintético 2gDQO.L⁻¹ e bicarbonato; S2 – sintético 2gDQO.L⁻¹; V2+B – vinhaça 2gDQO.L⁻¹ e bicarbonato; V2 – vinhaça 2gDQO.L⁻¹; B) V8+B – vinhaça 8gDQO.L⁻¹ e bicarbonato; V8 – vinhaça 8gDQO.L⁻¹; C) V17+B – vinhaça 17gDQO.L⁻¹ e bicarbonato; V17 – vinhaça 17gDQO.L⁻¹; D) V34+B – vinhaça 34g DQO.L⁻¹ e bicarbonato; V34 – vinhaça 34gDQO.L⁻¹; V34+pH7 – vinhaça 34gDQO.L⁻¹ e pH corrigido para 7.

Comparando o comportamento dos testes sem adição de tampão, V2, V8, V17 e V34, verificou-se similaridade no comportamento das curvas (Figura 2.6A). Contudo, o incidente

alterando as condições de teste influenciou na degradação de V8 e V34, não permitindo chegar a uma conclusão de seu real comportamento.

Nos testes com adição de bicarbonato, V2+B, V8+B, V17+B e V34+B, verificou-se similaridade entre as curvas de conversão até o 4º dia, quando o teste V17+B começou a se diferenciar dos demais, chegando a 3,5 gDQO_{CH₄}.L⁻¹ no 26º dia (Figura 2.6B).

No teste V8+B, somente a partir do 19º dia é que ocorreu aumento na conversão de metano, alcançando no 26º dia, 3 gDQO_{CH₄}.L⁻¹. Os resultados indicaram que, a princípio, o aumento da concentração de vinhaça não inibe a atividade dos microrganismos metanogênicos e que cerca de 50% da DQO da vinhaça foi degradada (sistema tamponado).

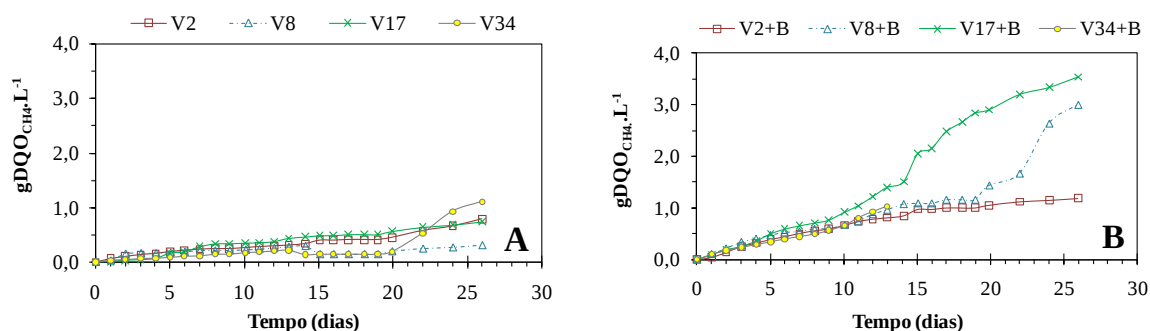


Figura 2.6. Comportamento das curvas de conversão de CH₄: A) sem adição de bicarbonato, V2 – 2 gDQO.L⁻¹; V8 – 8 gDQO.L⁻¹; V17 – 17 gDQO.L⁻¹; V34 – 34 gDQO.L⁻¹ e B) com adição de bicarbonato, V2+B – 2 gDQO.L⁻¹; V8+B – 8 gDQO.L⁻¹; V17+B – 17 gDQO.L⁻¹; V34+B – 34 gDQO.L⁻¹.

A Tabela 2.4 apresenta os resultados da AME nos testes de biodegradabilidade dos substratos sintético e vinhaça. Para efeito de comparação, a AME foi calculada até o 13º dia de experimento (período com a presença de todos os frascos).

Tabela 2.4. AME nos testes de biodegradabilidade.

Código	Substrato	DQO (gO ₂ .L ⁻¹)	AME ^a	DQO removida (%) ^b
S2	sintético	2	4,3	NA ^c
S2+B	sintético+HCO ₃ ⁻	2	13,2	48,7
V2	vinhaça	2	5,5	29,7
V2+B	vinhaça+ HCO ₃ ⁻	2	16,3	59,0
V8	vinhaça	8	4,3	22,1
V8+B	vinhaça+ HCO ₃ ⁻	8	16,4	50,2
V17	vinhaça	17	9,4	23,1
V17+B	vinhaça + HCO ₃ ⁻	17	25,7	34,9
V34	vinhaça	34	4,1	19,6
V34+B	vinhaça + HCO ₃ ⁻	34	18,6	27,7
V34+pH7	vinhaça pH _{corrigido}	34	11,2	25,4

^a em mgDQO_{CH₄}.gSVT⁻¹.d⁻¹, calculada até o 13º dia de experimento; ^b eficiência calculada até o 13º dia de experimento; ^c não analisado devido a erros experimentais.

Os testes com adição de bicarbonato tiveram valores superiores de AME, sendo o maior valor observado no teste V17+B ($25,7 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) e eficiência de remoção de DQO de 34,9%. A AME no teste V8+B foi de $16,4 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, com eficiência de remoção de DQO igual a 50,2%.

A AME no trecho de maior inclinação da curva, também foi calculada. Nesse caso, considerou-se o período inteiro do teste. O melhor resultado foi para o teste V8+B, que apresentou AME de $63 \text{ mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (Figura 2.7).

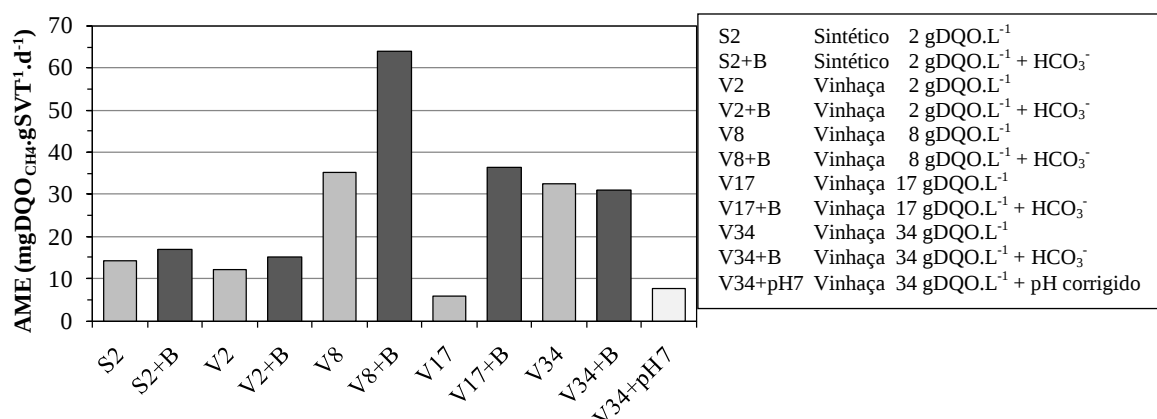


Figura 2.7. AME obtida no trecho de maior inclinação das curvas de conversão de CH_4 nos testes de biodegradabilidade.

A adição de bicarbonato na vinhaça resultou em atividades metanogênicas específicas superiores aquelas sem a presença de bicarbonato, com exceção do teste V34+B, o qual não foi possível avaliar a AME no trecho de maior inclinação da curva devido à interrupção do teste aos 13 dias de experimento.

As curvas de conversão de CH_4 obtidas no teste de AME dos lodos das lagoas de armazenamento de vinhaça (lodos das lagoas A e B) são apresentadas na Figura 2.8. Para efeito de comparação com outro tipo de lodo, é apresentada a curva do teste de biodegradabilidade S2+B, o qual a biomassa era lodo de ETE.

Observou-se que, quando a biomassa eram os lodos das lagoas, um período de adaptação antes do consumo de DQO aparentava ser necessário, provavelmente por não terem sido passados por nenhum processo de ativação, enquanto que o lodo de ETE foi ativado com substrato de açúcares e acetato por longo período. Por outro lado, após adaptados, os lodos de ambas as lagoas mostraram-se mais ativos que o lodo de ETE. As taxas de AME ($\text{mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) foram de 16,9 (lodo de ETE), 28,8 (lodo da lagoa A) e 31,3 (lodo da lagoa B).

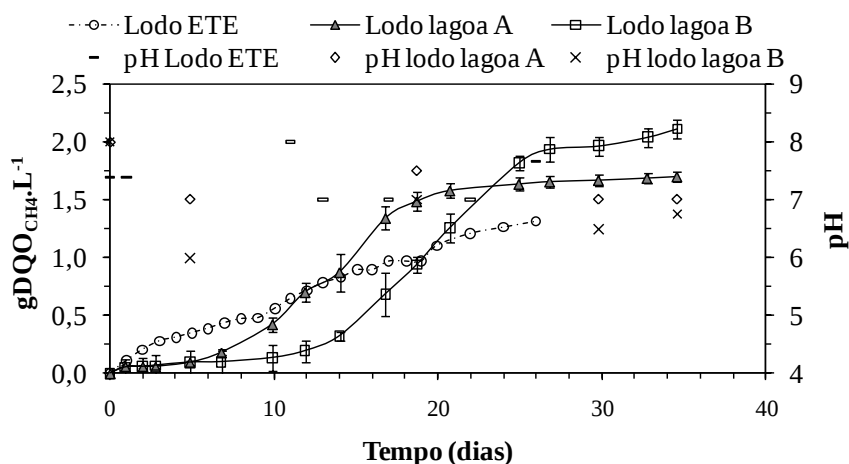


Figura 2.8. AME dos lodos de ETE e das lagoas A e B de vinhaça.

Com base no comportamento das curvas de conversão de CH_4 dos lodos testados, escolheu-se para inóculo do reator UASB, o lodo da lagoa A por apresentar melhor desempenho no consumo de DQO. Apesar do lodo da lagoa B ter obtido o melhor resultado na AME, o tempo gasto na adaptação foi praticamente o dobro do lodo da lagoa A. Nesse tempo, provavelmente, cresceu biomassa nova que incrementou a produção de CH_4 , porém, a curva não reflete mais a atividade da biomassa inoculada no início do teste.

O fato da curva do lodo da lagoa B ultrapassar a quantidade de substrato inicial apontou para a possibilidade de a biomassa ter se alimentado de material presente no lodo. Esses fatores foram decisivos para a escolha do lodo “A” para inóculo do reator UASB.

Os resultados obtidos nos testes de biodegradabilidade indicaram V8+B (vinhaça 8 gDQO.L^{-1} e tampão), como a melhor condição para a partida do reator UASB em bateladas. Caso escolhesse V17+B (condição com melhor AME nos 13 dias de experimento), a carga orgânica volumétrica (COV) do reator (adotando para esse cálculo um TDH de 2 dias) seria de 8,5 $\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, mais que o dobro da condição V8+B (4 $\text{gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

A massa de lodo úmido (83,87% de umidade) necessária para inocular o reator nessa condição, seria de 2,8 kg, totalmente inviável, uma vez que o volume total do reator é de 0,92 L. Logo, a condição V8+B apresentou maior viabilidade, uma vez que mais de 50% da concentração de vinhaça foi reduzida nessa condição. Entretanto, a massa de inóculo calculada, de 1,3 kg de lodo úmido, ainda foi superior ao volume do reator. A solução foi utilizar 1/3 do volume do reator para o compartimento de digestão, o que implicou em inocular o reator com aproximadamente 300 g de lodo.

As primeiras bateladas no reator foram realizadas com substrato sintético (0% vinhaça) para ativação da biomassa. Posteriormente, substituiu-se, de maneira gradativa, o substrato

sintético por vinhaça diluída (condição V8+B), aplicando os percentuais de 20, 30, 40, 80 e 100% de vinhaça. Os resultados das bateladas a 0, 20, 40, 80 e 100% de vinhaça são apresentados na Figura 2.9.

Todas as bateladas apresentaram uma queda brusca seguida por uma gradativa recuperação. Isso ocorreu, possivelmente, devido a conversão de compostos orgânicos simples (açúcares, aminoácidos, peptídeos) a ácidos orgânicos ocorre mais rapidamente que a conversão desses em H_2/CO_2 e acetato, e posteriormente CH_4 e CO_2 , o que ocasiona queda no pH logo no início do processo de digestão anaeróbia. A alcalinidade produzida no meio tem a função de neutralizar os ácidos formados no processo e, dessa forma, elevar o pH no decorrer do tempo Rajeshwari *et al.*, 2000).

Os experimentos vinhaça a 0 e 20% apresentaram comportamento muito similar, sendo o volume de biogás produzido de 3,2 L e 3,0 L, respectivamente. O total de CH_4 convertido foi de $4,4 \text{ gDQO}_{CH_4} \cdot L^{-1}$ (vinhaça a 0%) e $4,2 \text{ gDQO}_{CH_4} \cdot L^{-1}$ (vinhaça a 20%). As conversões diárias de metano foram de $1,11 \pm 0,67$ e $1,05 \pm 0,67 \text{ gDQO}_{CH_4} \cdot d^{-1}$ para vinhaça a 0% e a 20%, respectivamente.

A substituição de 20% do substrato sintético em vinhaça, praticamente não influenciou no volume total de biogás formado. No entanto, a vazão máxima de biogás foi reduzida cerca de 30% (de $202 \text{ mL} \cdot h^{-1}$ para $150 \text{ mL} \cdot h^{-1}$). Diferenças no comportamento da curva de conversão de metano também foram observadas (Figura 2.9).

O aumento para 30% de vinhaça reduziu parcialmente a atividade dos microrganismos, implicando em tempo maior para produzir a mesma quantidade de biogás. O tempo de experimento nessa condição foi de 6,2 dias e a conversão diária de metano foi de $0,83 \pm 0,51 \text{ gDQO}_{CH_4} \cdot d^{-1}$. A produção máxima de biogás foi de $88 \text{ mL} \cdot h^{-1}$. Com 40% de vinhaça, também ocorreu redução na produção de biogás. A conversão diária de metano baixou para $0,51 \pm 0,26 \text{ gDQO}_{CH_4} \cdot d^{-1}$ e a vazão máxima de biogás foi de $79 \pm 59 \text{ mL} \cdot h^{-1}$ (média de 3 experimentos).

Quando a substituição do substrato chegou a 80% de vinhaça, observou-se tempo maior na degradação da vinhaça e a conversão diária foi reduzida para $0,42 \pm 0,38 \text{ gDQO}_{CH_4} \cdot d^{-1}$. A vazão máxima de metano, nessa situação, apresentou comportamento atípico, uma vez que se esperava redução, conforme o que vinha acontecendo quando era aumentado o percentual de vinhaça. Mas, a vazão de metano superou os valores encontrados em experimentos anteriores ($207 \text{ mL} \cdot h^{-1}$).

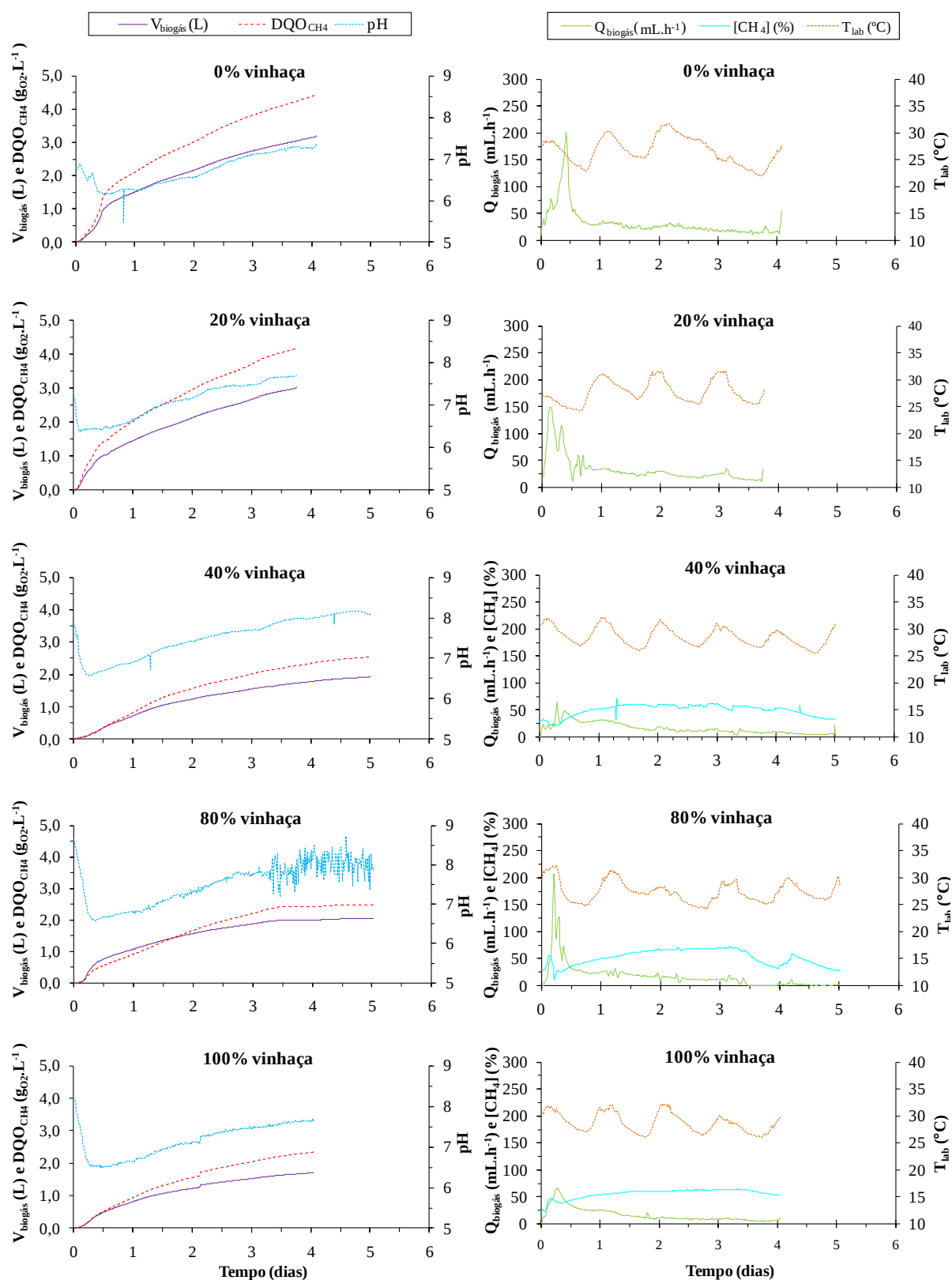


Figura 2.9. Testes em bateladas nas condições 0, 20, 40, 80 e 100% de vinhaça.

Com o reator operando a 100% de vinhaça, a vazão máxima de metano foi de $71 \pm 10 \text{ mL.h}^{-1}$, inferior a vazão encontrada na batelada de 80% vinhaça, porém, semelhante à média das

bateladas a 40%. Entretanto, pode se considerar que o reator operando a 100% de vinhaça apresentou maior estabilidade, uma vez que o desvio padrão das vazões foi bem menor nessa condição. A conversão total de metano foi de $2,47 \pm 0,14 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ e conversão diária de $0,59 \pm 0,27 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{d}^{-1}$, a qual só foi superada nos experimentos a 0, 20 e 30% de vinhaça. Em todas as bateladas observou-se leves oscilações nas medições de pH. No experimento com 80% de vinhaça, foram observadas grandes variações nas medições do pH, devido à problemas com a sonda do medidor de pH.

Dois comportamentos distintos são observados ao comparar as curvas de conversão de metano nos diferentes percentuais de vinhaça (Figura 2.10A): um comportamento similar nas bateladas de 0, 20 e 30% e outro nas de 40, 80 e 100%. Nas bateladas com até 30% de vinhaça, o total de DQO removida e convertida a metano (no período comum às três curvas) foi de 4,24, 4,19 e 4,06 $\text{gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ para 0, 20 e 30%, respectivamente. Já as bateladas com 40, 80 e 100% de vinhaça, a conversão (período comum às três curvas) foi de $2,36 \pm 1,37$, $2,42$, e $2,35 \pm 0,25 \text{ gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

A substituição de vinhaça na composição do substrato (inicialmente composto por sacarose, glicose e acetato) reduziu gradativamente a atividade dos microrganismos. Isso não foi tão expressivo até a substituição de 30% do substrato por vinhaça, pois nessa condição, 70% do substrato ainda eram de fácil degradação. Quando se aumentou para 40% de vinhaça, a diferença na atividade foi mais nítida ocorrendo uma redução de aproximadamente 45% na conversão de metano, fato esse verificado também nas bateladas com 80 e 100% de vinhaça, uma vez que se verifica similaridade entre o comportamento das curvas (Figura 2.10A). A relação entre o aumento no percentual de vinhaça e a produção de biogás ainda não é muito clara. Aparentemente, a substituição de até 30% do substrato sintético por vinhaça, não implicou em uma redução acentuada da produção de biogás (Figura 2.10B).

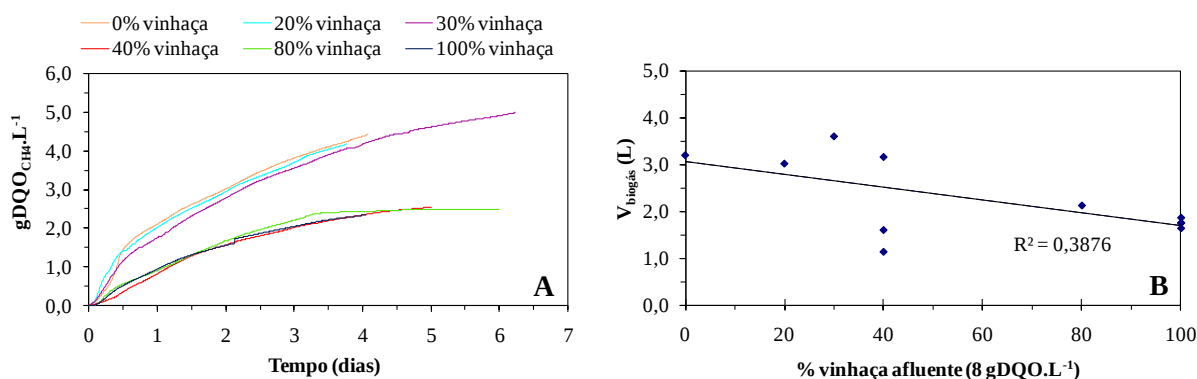


Figura 2.10. A) Comportamento das curvas de conversão de metano nos experimentos com 0, 20, 30, 40, 80 e 100% de vinhaça; B) produção de biogás em função do percentual de vinhaça afluyente.

Observou-se um déficit no balanço de DQO, o qual parece possuir relação direta com o aumento do percentual de vinhaça no substrato (Figura 2.11A). Na batelada com substrato sintético (0% de vinhaça) esse déficit era de aproximadamente 7%, já nas duas últimas bateladas (ambas 100% de vinhaça), o déficit variou de 55 a 58%. Algumas das possíveis causas para o não fechamento do balanço de massa são:

- a retenção no lodo de quantidade significativa dos sólidos presentes na vinhaça, o que resultaria em redução de DQO do efluente e não fecharia o balanço de massa da DQO afluente. Nas trocas de fase líquida das bateladas foram observadas pequenas quantidades de lodo no efluente;
- Parcela de DQO afluente disponível para o crescimento dos microrganismos, implicando em redução da DQO efluente, mas, não explica completamente o alto déficit encontrado;
- a conversão do nitrogênio orgânico presente na vinhaça em amônia, o qual incrementa a quantidade de DQO do biogás. O volume de gás amônia era contabilizado pelo medidor de volume de biogás, mas não era detectado pelo sensor de gás metano. Porém, o nitrogênio orgânico representa uma pequena fração da DQO da vinhaça, por isso o volume de amônia no biogás pode não ser muito expressivo;
- ocorrência de outras rotas metabólicas para a degradação do substrato;
- redução de sulfatos, ou seja ocorrência da etapa de sulfetogênese dentro do reator;
- perda de metano no meio líquido. O metano dissolvido não foi contabilizado no balanço de massa.

As menores eficiências de remoção de DQO foram de 68,7% e 77,4% (bateladas a 0 e 80% de vinhaça). O reator operando com 100% de vinhaça, removeu $85,2 \pm 2,4\%$ da DQO afluente (Figura 2.11B). Ribas e Foresti (2008) obtiveram eficiência de remoção de DQO de $78 \pm 4,1\%$ em um reator anaeróbio mesofílico de batelada sequencial tratando vinhaça. A carga de DQO aplicada a esse reator era de $7,9 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Siqueira *et al.* (2008) aplicaram vinhaça com cargas orgânicas de 3,33 a $26,19 \text{ g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ a um reator UASB. A eficiência de remoção de DQO foi de 51 a 70% e a taxa máxima de remoção de DQO foi de $13,93 \pm 2,18 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para COV de $19,87 \pm 2,62 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

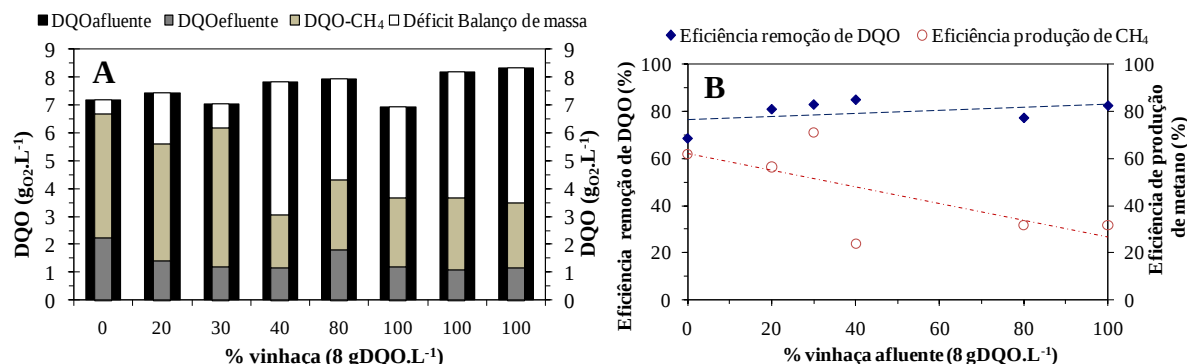


Figura 2.11. A) Balanço de massa nos testes em bateladas; B) Eficiências de remoção de DQO e de produção de metano nos testes em bateladas.

O percentual de DQO removida e convertida a metano foi maior nas bateladas em que a quantidade de vinhaça era menor. Verificou-se redução de cerca de 30% na formação de metano, quando se comparou a batelada de 0% de vinhaça (61,9%) com a batelada de 100% de vinhaça ($31,8 \pm 3,8\%$). A maior eficiência foi observada na batelada de 30% de vinhaça, a qual, 71,1% da DQO afluente foi convertida a metano. A produção média de biogás por grama de DQO removida foi de: 646, 500, 616, 239, 345 e $270 \pm 32 \text{ mL}_{\text{biogás}} \cdot \text{gDQO}_{\text{removida}}^{-1}$ nas bateladas a 0, 20, 30, 40, 80 e 100% de vinhaça. O percentual médio de metano no biogás foi de $56,2 \pm 8,4\%$.

Bozadzhiev *et al.* (2007) obtiveram taxas de $320 \text{ a } 390 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gDQO}_{\text{removida}}^{-1}$ aplicando vinhaça a $4,28 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ em um reator anaeróbio compartimentado. Nacheva *et al.* (2005) alcançaram produção média de $580 \text{ mL}_{\text{biogás}} \cdot \text{g}_{\text{removida}}^{-1}$ em um reator de leito expandido, o qual foram aplicadas taxas de carga orgânica de 9, 12 e acima de $16 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. A remoção de DQO ficou na faixa de 65 a 80%.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram determinar as condições para a digestão anaeróbia da vinhaça em um reator UASB:

- o reator UASB foi operado com carga orgânica volumétrica de $4 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, baseado nos resultados obtidos no teste de biodegradabilidade ($8 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$);
- Bicarbonato de sódio ($0,436 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$) foi dosado para a suplementação de alcalinidade;
- o aumento no valor de DQO da vinhaça parece não inibir a atividade dos microrganismos metanogênicos, e cerca da metade da DQO da vinhaça é degradada

por esses microrganismos quando o sistema é tamponado. Sem bicarbonato, a eficiência de conversão caiu para $39,6 \pm 20,8\%$ (V2), $28,2\%$ (V8) e $6,6 \pm 0,5\%$ (V17).

- a eficiência de remoção de DQO com o reator operando em bateladas, variou entre $68,7\%$ (batelada com 0% de vinhaça) e $85,2 \pm 2,4\%$ (batelada com 100% vinhaça).
- a eficiência do processo de produção de metano foi baixa, apresentando valores de $71,1\%$ (reator operando com 30% de vinhaça) e $31,8 \pm 3,8\%$ (reator operando com 100% de vinhaça). A eficiência foi sendo reduzida de acordo com o aumento do percentual de vinhaça.
- a substituição de até 30% do substrato sintético por vinhaça, aparentemente não resultou em redução expressiva da produção de biogás ($616 \text{ mL}_{\text{biogás}} \cdot \text{gDQO}_{\text{removida}}^{-1}$). Na condição 100% de vinhaça, a produção de biogás reduziu para $270 \pm 32 \text{ mL}_{\text{biogás}} \cdot \text{gDQO}_{\text{removida}}^{-1}$, porém ainda não é muito clara a relação entre o aumento no percentual de vinhaça e a redução na produção de biogás.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado e suporte financeiro a essa pesquisa.

Ao Laboratório de Qualidade Ambiental da UFMS (LAQUA/DHT/CCET) pelo suporte as análises físico-químicas.

REFERÊNCIAS

APHA, AWWA e WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association. Washington, DC.

Ahring B. K. (2003). Perspectives for anaerobic digestion. In *Biomethanation I*. Ahring B. G. e Scheper T. (eds.). Springer Verlag GmbH, Heidelberg (DE), pp 2-30.

Aquino S. F. de, Chernicharo C. A., Foresti E., Santos M. D. e Monteggia, L. O. (2007). Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **12**(2), 192-201.

Boncz M. A., Bezerra L. P., Ide C. N. e Paulo P. L. (2008). Optimisation of biogas production from anaerobic digestion of agro-industrial waste streams in Brazil. *Water Science and Technology*, **58**(8), 1659-1664.

Bozadzhiev O. E., Valchevsko I. e Lalov I. G. (2007). Biometanation of distillery wastewater in an anaerobic baffled reactor system. *Bioautomation*, **8**(1), 146-153.

- Cabello P. E., Scognamiglio F. P. e Terán F. J. (2009). Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, **6**(1), 321-338.
- Cardona C. A. e Sánchez Ó. J. (2007). Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, **98**(12), 2415-2457.
- Chernicharo C. A. (2007). *Reatores anaeróbios*. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v.5, Departamento de Engenharia Sanitária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Converti A., Oliveira R. P., Torres B. R., Lodi A. e Zilli M. (2009). Biogas production and valorization by means of a two-step biological process. *Bioresource Technology*, **100**(23), 5771-5776.
- Demirel B., Ergun S., Neumann L. e Scherer P. (2009). Performance and behavior of the microbial community of an anaerobic biogas digester using sugar beet silage as mono-substrate. *Biosystems Engineering*, **102**, 444-452.
- Doelsch E., Masion A., Cazevielle P. e Condom N. (2009). Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. *Waste Management*, **29**(6), 1929-1935.
- Farina R., Cellamare C. M., Stante L. e Giordano, A. (2004). *Pilot scale anaerobic sequencing batch reactor for distillery wastewater treatment*. In: 10th IWA World Congress on Anaerobic Digestion. Montreal, Canada, 1381-1386.
- Feijoo G., Soto M., Méndez R. e Lema J. M. (1995). Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaption phenomena. *Enzyme and Microbial Technology*, **17**(February), 180-188.
- Harada H., Uemura S., Chen A. e Jayadevan J. (1996). Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB Reactor. *Bioresource Technology*, **55**, 215-221.
- Lettinga G. e van Haandel A. C. (1993). Anaerobic digestion for energy production and environmental protection. In: *Renewable energy: sources for fuels and electricity*. Johansson T. B., Kelly H., Reddy A. K. e Williams, R. H. (eds.). Island Press, Washington, D.C., pp. 817-839.
- Longo R. M. (1994). *Efeito da vinhaça in natura e biodigerida em propriedades de um solo cultivado com cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- Nacheva P. M., Medina C., Tomasini C. e Hornelas Y. (2005). *Treatment of distillery vinasse using anaerobic expanded bed GAC reactor*. In: IWA, VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. Punta del Este, Uruguay.
- Paulo P. L., Villa G., Van Lier J. B. e Lettinga G. (2003). The anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions: pH and bicarbonate dependence. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **96**(3), 213-218.
- Prezotto P. (2009). *Biodegradação do carbono orgânico, mineralização do nitrogênio e alterações químicas em solos tratados com vinhaça*. Dissertação (Mestrado). Instituto Agrônomo, Campinas, SP.

Rajeshwari K. V., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K. e Kishore V. V. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 135-156.

Ribas M. M., Viana A. B. e Foresti E. (2005). *Thermophilic anaerobic digestion of cane alcohol distillery wastewater by an anaerobic sequencing batch biofilm reactor*. In: IWA, VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. Punta del Este, Uruguay.

Ribas M. M. e Foresti E. (2008). *Influência da adição de bicarbonato de sódio no desempenho de reator anaeróbio batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada operado a 55 °C e 35 °C no tratamento de vinhaça*. In: EETCG, 4º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Ferais, Ponta Grossa, PR.

Ritter (2005). MilliGascounter V 2.3. Ritter Rev. 2005-Feb-02, 1-15.
<http://www.tralleroschlee.com/files/ritter/MILLIGASCOUNTER.pdf> (acesso em 05/06/10).

Schroeder E. D. (1977). *Water and wastewater treatment*. Inc in series in water resources and environmental engineering. McGraw-Hill, United States of America.

Vlissidis A. e Zouboulis A. I. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. *Bioresource Technology*, **43**(2), 131-140.

Satyawali Y. e Balakrishnan M. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, **86**, 481-497.

Silva M. A., Griebeler N. P. e Borges L. C. (2007). Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **11**(1), 108-114.

Siqueira L. M. (2008). *Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado*. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

Siqueira L. M., Barros A. R., Amorim E. L., Damianovic M. H., Foresti E., Silva E. L. (2008). *Influence of increasing organic load on the treatment of sugarcane vinasse in an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR)*. In: IWA, IX Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia. Isla de Pasqua, CL, 345-351.

Souza M. E., Fuzaro G. e Polegato A. R. (1992). Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Science and Technology*, **25**(7), 213-222 (Resumo).

Ward A. J., Hobbs P. J., Holliman P. J. e Jones d. L. (2008). Optimisation of the digestion anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, **99**, 7928-7940.

Wilkie A. C., Riedesel K. J. e Ownes J. M. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, **19**, 63-102.

van Haandel A. C. e Lettinga G. (1994). *Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente*, EPGRAF, Campina Grande, PB.

Digestão anaeróbia da vinhaça em reator UASB: métodos para a estabilização do pH usando bicarbonato e uréia

Resumo A digestão anaeróbia de efluentes com elevada carga orgânica, por exemplo, vinhaça, é uma alternativa de tratamento atraente, pois, além de reduzir o potencial poluidor, ainda permite a produção sustentável de energia na forma de biogás. Para que a operação seja bem sucedida é necessária alguma estratégia para controlar ou estabilizar o pH. Isso pode ser feito através da adição de produtos que promovam a suplementação da alcalinidade dentro do reator. Neste trabalho, avaliou-se a utilização de bicarbonato de sódio e de uréia para estabilização do pH em um reator UASB, em escala de bancada, operando em condições mesofílicas. Testes foram realizados para verificar a capacidade de tamponamento da uréia. Uma concentração de $0,215 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$ preveniu a acidificação. A eficiência de remoção de DQO foi em média $81,9 \pm 4,4\%$ e o percentual de gás CH_4 no biogás chegou a 75%. O controle do pH através da dosagem de uréia pode ser uma alternativa viável para prevenir a acidificação dentro do reator, contudo, deve-se evitar altas dosagens devido ao fato da amônia ser tóxica para os microrganismos metanogênicos.

Palavras-chave alcalinidade; bicarbonato; controle do pH; UASB; uréia; vinhaça

Abstract Anaerobic digestion of effluents with a high organic load, like vinasse, is an attractive way of treating such waste, as well as reducing their pollution potential, whilst at the same time permitting sustainable production of energy in the form of biogas. For the process to be successful some strategy to control or stabilize the pH is required. This can be done, amongst others, by addition of supplemental products that increase alkalinity inside the reactor. In this study we evaluated the use of sodium bicarbonate and urea to stabilize the pH in a UASB reactor at bench scale, operating at mesophilic conditions. Tests were conducted to evaluate the buffering capacity of urea. A concentration of $0.215 \text{ g}_{\text{urea}} \cdot \text{gCOD}^{-1}$ prevented the acidification. The efficiency of COD removal averaged $81.9 \pm 4.4\%$ and the percentage of CH_4 gas in the biogas reached 75%. The control of pH by urea doses can be a viable alternative to prevent the acidification inside the reactor, however, high doses should be avoided due to ammonia toxicity experienced by methanogenic organisms.

Keywords alkalinity; bicarbonate; pH control; UASB; urea; vinasse

INTRODUÇÃO

Devido às preocupações ambientais e desequilíbrios entre oferta e demanda de petróleo, o etanol (álcool) tem alcançado importância como combustível automotivo no mundo, e especialmente no Brasil, onde no ano de 1975 foi criado um programa de incentivo para o uso do etanol (Proálcool) (de Almeida *et al.*, 2007; Ribeiro e Abreu, 2008).

O etanol pode ser obtido de diversas fontes de biomassa como, por exemplo, cana-de-açúcar e milho. No Brasil, o etanol é produzido a partir da cana-de-açúcar (Borrero *et al.*, 2003), no processo de fermentação e destilação do caldo e do melaço de cana (Jiménez *et al.*, 2003). Inerente a este processo é a geração de 12 a 15 m³ de vinhaça por m³ de etanol (van Haandel, 2005). Atualmente, esse resíduo é utilizado na fertirrigação das lavouras de cana, uma prática que devolve ao solo parte dos minerais e nutrientes requeridos no plantio da cana, reduzindo, consideravelmente, o uso de fertilizantes (de Resende *et al.*, 2006).

Contudo, a vinhaça deve ser utilizada de forma controlada, pois o seu elevado teor de matéria orgânica pode contaminar o lençol freático através da infiltração no solo. Podem ocorrer ainda, problemas relacionados com a salinização do solo. Há um consenso entre alguns pesquisadores, que aplicações acima de 400 m³.ha⁻¹ reduz a qualidade e produtividade da cana (CGEE, 2009).

Uma forma de melhorar o manejo atual da vinhaça é aplicar o tratamento anaeróbio antes da fertirrigação. A digestão anaeróbia de resíduos orgânicos como a vinhaça é uma opção ambientalmente e economicamente atrativa, pois, além da redução de matéria orgânica, tem-se produção de energia sustentável na forma de biogás e os nutrientes ainda estarão disponíveis para aplicação no campo (Angelidaki *et al.*, 2005).

No entanto, o considerável teor de açúcares provoca a acidificação rápida da vinhaça, sendo uma barreira para o sucesso do tratamento anaeróbio. Com a implantação de alguma estratégia de estabilização do pH, esse problema pode ser resolvido.

Microrganismos acidogênicos podem tolerar um pH tão baixo como 5,5, enquanto que os microorganismos metanogênicos são inibidos a baixos valores de pH (Polprasert, 1996), sendo a faixa de pH ótimo desses microrganismos entre 6,6 e 7,4 (Chernicharo, 2007). Dessa maneira, é necessária uma estratégia de controle do pH, pois um reator anaeróbio alimentado com vinhaça sem qualquer método de controle de pH e de alcalinidade levará a uma instabilidade do reator, implicando em redução da carga orgânica aplicada para se obter equilíbrio no processo.

Exemplos de estratégias para controle do pH no processo de digestão anaeróbia são: (i) a dosagem de uma base, tal como NaOH (Torres *et al.*, 2005; Cabello *et al.*, 2009) ou cal hidratada (Ca(OH)_2) (Torres *et al.*, 2005); (ii) dosagem de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (Harada *et al.*, 1996; Paulo *et al.*, 2003; Torres *et al.*, 2005; Siqueira *et al.*, 2008); (iii) recirculação de efluentes (Pereira-Ramirez *et al.*, 2004) e (iv) controle do processo automatizado (Spanjers *et al.*, 2006). Para esse último exemplo, Spanjers *et al.* (2006) ressaltam que a principal vantagem é a possibilidade do processo ser executado a um pH próximo do pH mais baixo possível, pois medidas podem ser tomadas imediatamente quando as condições se tornarem adversas, necessitando menor margem de segurança na operação.

Tendo em vista a aplicação do efluente tratado para fins de adubação, van Haandel (2005) sugeriu o uso de uréia para suplementação da alcalinidade e consequente controle do pH em sistemas anaeróbios. A hidrólise da uréia ($\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$), resultado de processos enzimáticos, formam CO_2 e amônia. A liberação desses compostos deve resultar em um aumento da capacidade de tamponamento do sistema e um aumento do pH, dessa maneira a dosagem de uréia pode melhorar a digestão anaeróbia de resíduos de rápida acidificação.

Por outro lado, a amônia é potencialmente tóxica para os microrganismos anaeróbios (Sterling Jr. *et al.*, 2001), e uma dosagem muito alta deve ser evitada. Até o momento, não foi encontrado literatura que descreva a aplicação da uréia para o tamponamento da vinhaça.

Dessa maneira, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da dosagem de uréia sobre a estabilidade e a eficiência do processo de digestão anaeróbia da vinhaça, utilizando um reator UASB em escala de bancada, operando em fluxo contínuo. A dosagem de uréia definida neste trabalho será utilizada em um reator anaeróbio em escala piloto, tratando vinhaça de cana-de-açúcar *in situ*. A estabilidade do pH utilizando bicarbonato para suplementação da alcalinidade do processo, também foi estudada.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, inicialmente realizou-se a caracterização das vinhaças utilizadas nos experimentos. Em seguida, foram realizados testes de: dosagem de bicarbonato descrito no capítulo 2; dosagem de uréia para verificar sua capacidade como fonte de alcalinidade, e assim, comparar a capacidade de tamponamento do bicarbonato (HCO_3^-); e experimentos em reator UASB operado em modo contínuo, com aplicação de diferentes concentrações de bicarbonato e de uréia. No final dos experimentos com o reator, foi realizado teste de AME do lodo.

Caracterização da vinhaça

Três lotes de vinhaça (A, B e C) foram utilizados nos experimentos descritos neste trabalho. As vinhaças A e B eram provenientes da mesma usina de produção de etanol (coleta em períodos diferentes), e a vinhaça C proveniente da produção de etanol e açúcar. Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas (método analítico): DQO total (5220-C); DQO filtrada (5220-C filtro de membrana 0,45 μm); pH (4500-H⁺ B) e temperatura da amostra (2550-B).

Adicionalmente, na amostra B, também foram feitas análises de fosfato total (4500-P D), nitrogênio amoniacal (4500-NH₃ B), sulfato total (4500-SO₄²⁻ E) e turbidez (2130-B). O Potássio total (3500-K B) foi analisado nas amostras A e C. As coletas, preservação e análises foram realizadas segundo os métodos e técnicas preconizados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed. (APHA; AWWA; WPCF, 2005).

Teste de dosagem de bicarbonato

Neste experimento foi testado o efeito do bicarbonato (HCO₃⁻) (utilizou-se bicarbonato de sódio P.A., NaHCO₃ [Dinâmica, SP]) na estabilização do pH da vinhaça. Foram testadas duas concentrações de bicarbonato 0,29 e 0,58 gHCO₃⁻.gDQO⁻¹ e um controle (sem adição de HCO₃⁻). O substrato utilizado foi vinhaça diluída até 7,5 gDQO.L⁻¹. O detalhamento do teste de dosagem de bicarbonato foi apresentado no capítulo 2.

Teste de dosagem de uréia

O efeito da adição de uréia na vinhaça, como fonte de alcalinidade foi testado. O experimento foi realizado em duplicatas, em frascos de vidro âmbar de 500 mL com 20% de *headspace*. O inóculo utilizado (4 gSVT.L⁻¹) foi o proveniente de um reator UASB tratando efluente de uma fábrica de refrigerantes local, com 0,081 gSVT.g_{lodo úmido}⁻¹.

Os substratos utilizados foram: i) sintético (16 gDQO.L⁻¹), conforme descrito no capítulo 2, ; e ii) vinhaça diluída com água de potável (16 gDQO.L⁻¹). A solução de nutrientes foi a mesma descrita no capítulo 2, conforme (Chernicharo, 2007). Ureia P.A. (NH₂CONH₂) (Chemco, SP), foi adicionada aos frascos nas concentrações e condições indicadas na Tabela 3.1.

Os frascos foram fechados com tampa de borracha e selo de alumínio, e logo após, efetuou-se a purga do oxigênio no *headspace*, com mistura de 30% gás carbônico (CO₂) e 70% gás nitrogênio (N₂) (White Martins, MS). Os frascos foram acondicionados em estufa à temperatura de aproximadamente 30 °C.

Tabela 3.1. Condições do teste de dosagem de uréia.

Substrato	(g _{uréia} ·gDQO ⁻¹) ^a	pH inicial
Sintético ^b	0,215	7,0
Sintético ^b	0,430	7,0
Sintético ^b	0,860	7,0
Vinhaça diluída	0,215	7,0
Vinhaça diluída	0,430	7,0
Vinhaça diluída	0,860	7,0
Sintético ^{b, c}	0,430	6,41
Vinhaça diluída ^c	0,215	4,11
Vinhaça diluída ^c	0,430	4,11
Vinhaça diluída ^c	0,860	4,11

^a em quantidades equivalentes estequiometricamente a quantidade do teste de dosagem de bicarbonato (relativo à quantidade de base eventualmente liberada); ^b solução padrão de 80% açúcares e 20% acetato; ^c sem correção do pH inicial, 2ª batelada de testes.

Após os primeiros testes, uma segunda série de frascos com tampão uréia foi preenchido, mas desta vez sem neutralizar o pH no início do experimento, a fim de não só verificar a capacidade tampão, mas a capacidade de aumentar o pH (Tabela 3.1). Diariamente, por meio de uma seringa, um volume pequeno de solução era retirado dos frascos para medição do pH.

Experimentos contínuos

Os resultados obtidos nos experimentos de dosagem de bicarbonato e de uréia foram aplicados em um reator UASB de vidro de 0,92 L (operado em fluxo contínuo), para fonte de alcalinidade do processo de digestão anaeróbia da vinhaça. Dentro do reator foram colocadas esferas de vidro para impedir caminhos preferenciais do afluente.

O reator foi montado em uma estufa aquecida por um termostato a uma temperatura de $37,7 \pm 0,7$ °C e equipado com bombas peristálticas para alimentação e recirculação (ambas Dosamini 5900, Provitec, SP) e sensores de pH (Dosatron pH 1000 Top, Provitec, SP) e de temperatura, desenvolvido por Boncz *et al.* (2008), montados no separador trifásico, na parte superior do reator (Figura 3.1). O volume de biogás produzido foi medido por meio de um medidor também fabricado por Boncz *et al.* (2008). Os teores de CO₂ e de CH₄ no biogás foram monitorados por meio de dois sensores de infravermelho (ambos Madur-D01, Madur, Viena, Áustria).

Todos os sensores eram conectados a um computador (PC Pentium II, Windows 2000) com um *software* de monitoramento *on-line* “Guardian 1.2”, desenvolvido por Boncz *et al.* (2008), por meio de um módulo de aquisição de dados e conversão A/D (USB-1208LS, MCC, Norton - MA, E.U.A.) (Figura 3.2).

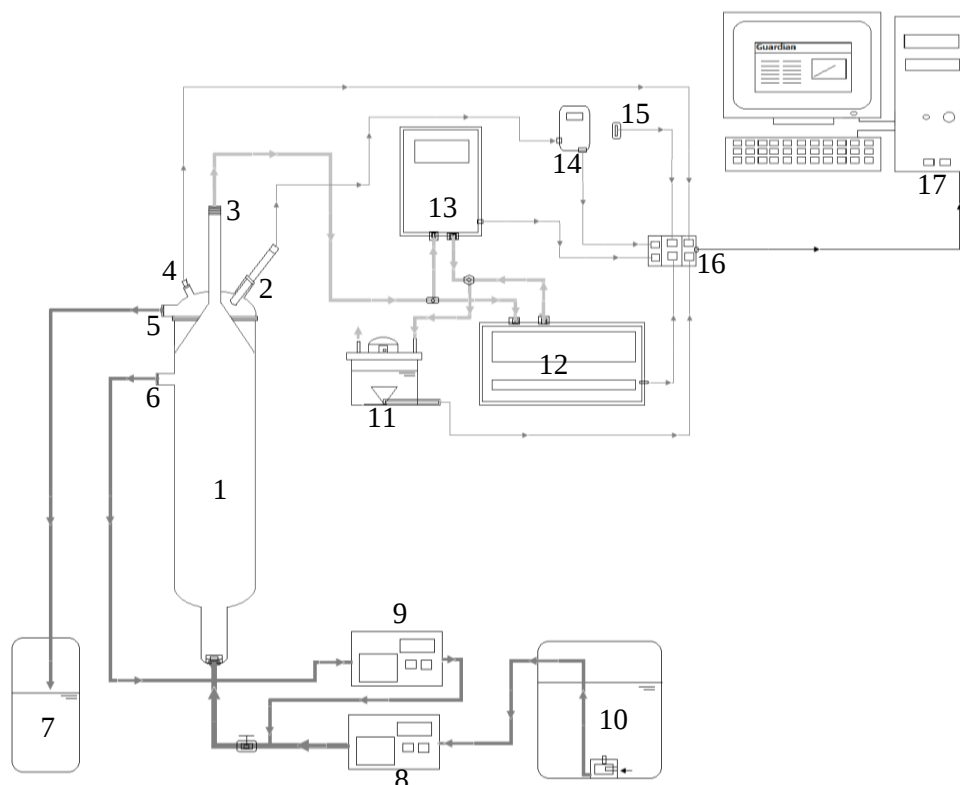


Figura 3.1. Esquema do reator UASB e sistema de monitoramento em tempo real: 1 – reator UASB; 2 – sensor de pH; 3 – saída de biogás; 4 – sensor de temperatura dentro do reator; 5 – saída de efluente; 6 – recirculação de efluente; 7 – recipiente de coleta de efluente; 8 – bomba peristáltica afluyente; 9 – bomba peristáltica de recirculação; 10 – recipiente do afluyente armazenado à 10 ± 2 °C; 11 – medidor de vazão de biogás; 12 – medidor/sensor de CH_4 ; 13 – medidor/sensor de CO_2 ; 14 – medidor de pH; 15 – sensor de temperatura ambiente; 16 – placa de aquisição de dados; 17 – computador com *software Guardian*.

Os parâmetros volume de biogás, temperatura pH, e teor de CH_4 foram monitorados em tempo real e registrados a cada 15 segundos. No intervalo de 15 minutos, o *software* realizava a média dessas medições, bem como desvio padrão.



Figura 3.2. Reator UASB em escala de bancada, tratando vinhaça.

A partida do reator ocorreu conforme descrito no capítulo 2. A biomassa presente no reator era o lodo de lagoa de armazenamento de vinhaça. Nessa ocasião, foi utilizado bicarbonato de sódio para manter o pH da vinhaça estável, na concentração de $0,436 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$, ou seja, $0,6 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$).

Após a obtenção dos resultados dos experimentos em bateladas descritos no capítulo 2, o reator foi operado em modo contínuo com vinhaça diluída (aproximadamente $8 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$) com água de potável e tempo de detenção hidráulica (TDH) de aproximadamente 2 dias (baseado em resultados obtidos no trabalho de Bezerra, 2007), resultando em uma carga orgânica volumétrica (COV) de $4 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

A vinhaça diluída era armazenada em geladeira à temperatura de $10 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e homogeneizada por uma bomba submersa de vazão $90 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ (S90 Sarlobetter, SP). Análises físico-químicas do afluente e efluente foram realizadas segundo métodos descritos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 21th ed. (APHA; AWWA; WPFC, 2005). Os parâmetros, periodicidade e métodos analíticos das análises são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros, periodicidade e métodos analíticos das análises físico-químicas do afluente e efluente do reator UASB.

Parâmetros	Unidades	Monitoramento	Método Analítico
Alcalinidade	$\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$	Semanal	^b
Acidez	$\text{mg}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \text{L}^{-1}$	Semanal	^c
Cálcio	$\text{g}_{\text{Ca}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	2340-B
Condutividade	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	Semanal ^a	2510-B
DQO total	$\text{g}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$	Semanal ^a	5220-C
DQO filtrada	$\text{g}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$	Semanal	5220-C ^d
Fosfato total	$\text{g}_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	4500-P D
Nitrogênio amoniacal	$\text{g}_{\text{NH}_3\text{-N}} \cdot \text{L}^{-1}$	Semanal	4500-NH ₃ B
Nitrogênio nitrato	$\text{g}_{\text{NO}_3\text{-N}} \cdot \text{L}^{-1}$	Semanal	4500-NO ₃ ⁻ E
Nitrogênio total	$\text{g}_{\text{N}} \cdot \text{L}^{-1}$	Semanal	4500
pH		Semanal ^a	4500-H ⁺ B
Potássio	$\text{g}_{\text{K}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	3500-K B
Salinidade	‰	Semanal ^a	2510-B
Sólidos totais	$\text{g}_{\text{ST}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	2540-B
Sólidos fixos totais	$\text{g}_{\text{SFT}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	2540-E
Sólidos voláteis totais	$\text{g}_{\text{SVT}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	2540-E
Sulfato total	$\text{mg}_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	4500-SO ₄ ²⁻ E
Sulfeto total	$\text{mg}_{\text{S}^{2-}} \cdot \text{L}^{-1}$	Quinzenal	4500-F
Turbidez	NTU	Semanal ^a	2130-B

^a análises realizadas duas vezes por semana; ^b conforme Ripley *et al.* (1986)¹³ citados por Chernicharo (2007); ^c de acordo com Silva (1977); ^d filtro de membrana $0,45 \text{ } \mu\text{m}$.

¹³ Ripley L. E., Boyle W. C. e Converse J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *J. WPFC*. **58**, 5, 406-411

No início da operação do reator, HCO_3^- foi adicionado na proporção de $0,29 \text{ gHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ($0,4 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$). Ao longo do tempo, essa concentração foi gradualmente reduzida até a dosagem de $0,0363 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ($0,05 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$), que foi quando se iniciou a adição de uréia (concentração de $0,025 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$).

Teste de AME do lodo do reator

No fim da operação do reator UASB, realizou-se teste de AME para verificar as condições do lodo. A metodologia foi a mesma do teste de AME do capítulo 2. O teste foi realizado em triplicata, com substratos sintético ($2 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$) e vinhaça ($8 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$), ambos com tampão bicarbonato ($0,436 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ou seja, $0,6 \text{ gNaHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$).

Tratamento dos dados

O volume de biogás obtido pelo medidor de vazão foi calculado conforme descrito no capítulo 2, bem como a metodologia de cálculo da DQO removida e convertida em metano (DQO_{CH_4}). O tratamento dos dados obtidos dos monitoramentos *on-line* e *off-line* (análises físico-químicas) e a estatística descritiva dos experimentos foram realizados no software Excel[®]. O cálculo da AME do lodo do reator foi realizado de acordo com Aquino *et al.* (2007), conhecendo-se a massa de lodo (g SVT) e a taxa máxima de produção de metano no trecho de maior inclinação da curva de conversão de metano.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas das vinhaças utilizadas nos experimentos são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Características físico-químicas das vinhaças utilizadas nos experimentos.

Parâmetros	Unidade	Vinhaça		
		A ^a	B ^a	C ^b
DQO total	$\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	14,6±2,0	22,0±0,4	30,5±0,3
DQO filtrada	$\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	11,4±2,0	10,9±0,9	24,2±0,4
Fosfato total	$\text{gPO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$	NA	0,258	NA
Nitrogênio amoniacal	$\text{gNH}_3\text{-N} \cdot \text{L}^{-1}$	NA	0,096	NA
pH		3,84	3,75	4,13
Potássio total	$\text{gK} \cdot \text{L}^{-1}$	0,94	NA	1,8
Sulfato total	$\text{gSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$	NA	1,8	NA
Temperatura da amostra	°C	74	76	65
Turbidez	NTU	NA	9320	NA

^a vinhaça de mosto de caldo da produção de etanol de uma mesma usina em datas de coletas diferentes; ^b vinhaça de mosto misto da produção de etanol e açúcar; NA – não analisado.

Os resultados de DQO confirmaram que a vinhaça C, proveniente da produção de etanol e açúcar possui maior teor de matéria orgânica que as vinhaças A e B, o que já era esperado, uma vez que essas são de mosto de caldo, isto é, menos concentrada que a vinhaça de mosto de melaço.

O teor de matéria orgânica dessas vinhaças é semelhante às citadas por van Haandel (2005) e de Resende *et al.* (2006) e bem menor que a concentração encontrada em vinhaças da produção de bebidas alcoólicas estudada por Nacheva *et al.* (2005) com DQO de 79.6 g.L^{-1} e da produção de *Shochu*, típica bebida alcoólica japonesa, estudada por Yamada *et al.* (2006) com DQO variando de 52,4 a $86,9 \text{ g.L}^{-1}$.

As vinhaças A e B, apesar de serem provenientes da mesma usina, apresentam diferença considerável no teor de matéria orgânica, isso porque vários fatores podem influenciar na composição da vinhaça, desde a safra da cana até alterações no processo produtivo da usina (Luz, 2005).

O teste de dosagem de bicarbonato apresentado no capítulo 2 indicou que concentração de $0,29 \text{ gHCO}_3^-.\text{gDQO}^{-1}$ poderia evitar o efeito da acidificação da vinhaça, porém, o pH só permaneceu estabilizado acima de 7 quando foi aplicado $0,58 \text{ gHCO}_3^-.\text{gDQO}^{-1}$ (Figura 3.3). Foi utilizada a média dessas duas concentrações ($0,436 \text{ gHCO}_3^-.\text{gDQO}^{-1}$), nos testes subsequentes. Esse valor é comparável às dosagens de 0,363 e $0,726 \text{ gHCO}_3^-.\text{gDQO}^{-1}$ usadas por Harada *et al.* (1996) e Siqueira *et al.* (2008), respectivamente, para estabilização do pH da vinhaça.

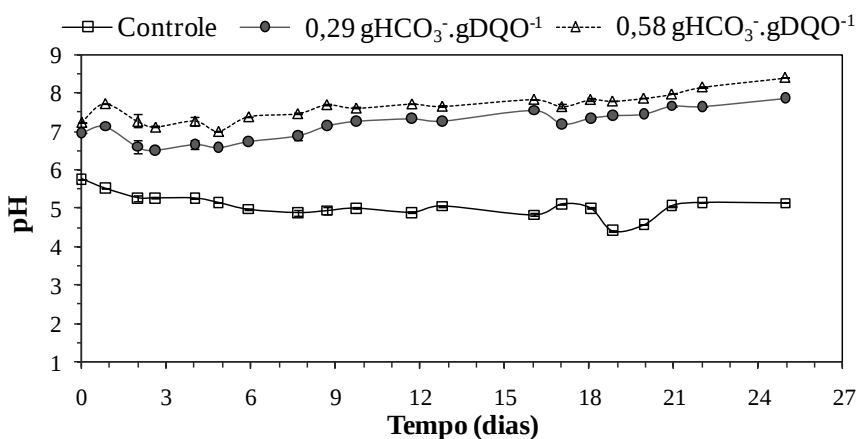


Figura 3.3 Teste da dosagem de bicarbonato (HCO_3^-) em função do pH.

O efeito da uréia como suplemento da alcalinidade está ilustrado na Figura 3.3. O substrato sintético (açúcares e acetato) acidificou antes que a etapa de hidrólise da uréia ocorresse por completo, levando à queda do pH. No entanto, quando uma quantidade considerável de uréia

foi adicionada ($0,86 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$), ainda ocorreu alguma acidificação até que quantidade suficiente de amônia fosse produzida para que o pH se estabilizasse. Contudo, o pH do sistema recuperou-se mais rapidamente.

Nos casos em que o substrato utilizado foi vinhaça, a acidificação inicial da matéria orgânica ocorreu mais lentamente, e até mesmo a menor dosagem de uréia ($0,215 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$) testada, preveniu completamente a acidificação (Figura 3.4A). Sem neutralização prévia, o pH inicial era menor, mas o desempenho geral permaneceu o mesmo, ou seja, a aplicação de apenas $0,215 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$ foi capaz de evitar a queda no pH (Figura 3.4B).

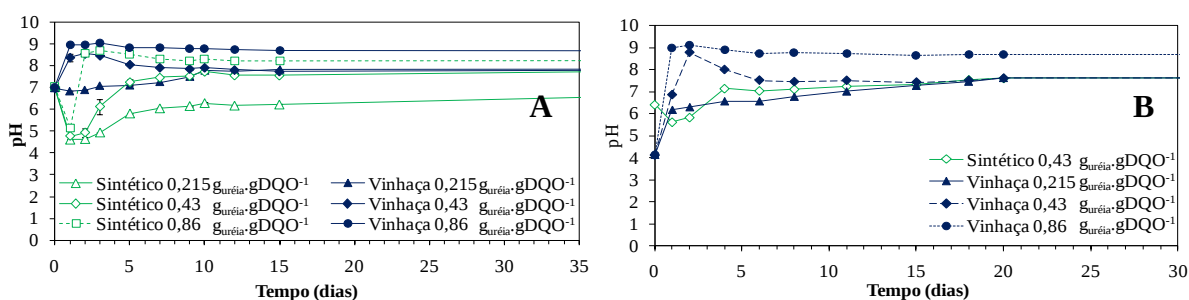


Figura 3.4. Estabilização do pH utilizando uréia: A) pH inicial neutro e B) sem neutralização inicial.

Nos experimentos com o reator UASB operando em modo contínuo foram investigados os métodos de estabilização de pH. Após a partida do processo em bateladas (descrito no capítulo 2), o reator foi alimentado continuamente com vinhaça (COV de $4 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$).

Durante os primeiros 61 dias de operação, a quantidade de HCO_3^- dosado para o afluente foi progressivamente reduzida de $0,29 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ($0,4 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$) para $0,0363 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ($0,05 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$), baixando o pH dentro do reator, mas ainda dentro da faixa ótima de crescimento das arqueas metanogênicas, que é de 6,6 a 7,4 (Chernicharo, 2007).

Mesmo com o pH do afluente caindo de $7,01 \pm 0,13$ para $5,03 \pm 0,27$, devido a redução da dosagem de bicarbonato, o pH dentro do reator diminuiu de $7,41 \pm 0,10$ para $6,94 \pm 0,04$, como pode ser visualizado na Figura 3.5. A remoção de DQO nesse período foi estável ($81,01 \pm 0,05\%$). A alcalinidade do afluente foi reduzida com a redução da dosagem de bicarbonato, enquanto que a alcalinidade do efluente variou em resposta não somente à alcalinidade do afluente, mas também à produção de biogás, porém, nunca foi menor que $1390 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$.

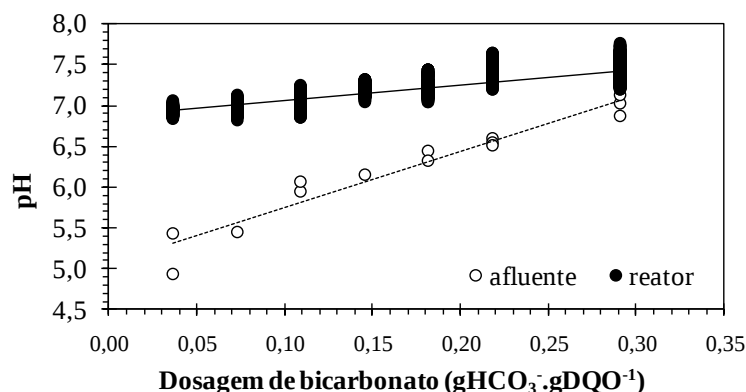


Figura 3.5. pH afluente e pH dentro do reator em função da dosagem de bicarbonato.

A produção de biogás foi afetada pela temperatura de operação do reator. A variação diária da temperatura não somente afetou a taxa de produção de biogás mas, também a sua composição, bem como o pH operacional, como pode ser visualizado em detalhes no monitoramento contínuo de diversos parâmetros (Figura 3.6).

No 61º dia iniciou-se a adição de uréia para suplemento da alcalinidade, na concentração de $0,025 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$. Dosando essa quantidade de uréia, e considerando que toda a amônia e CO_2 formados fossem expelidos no biogás, pode-se obter uma diluição do biogás de até 6,7%, da qual 2/3 são da amônia. Devido à solubilidade em água da amônia e do CO_2 serem superiores a do CH_4 , foi esperado um efeito menos pronunciado na composição do biogás.

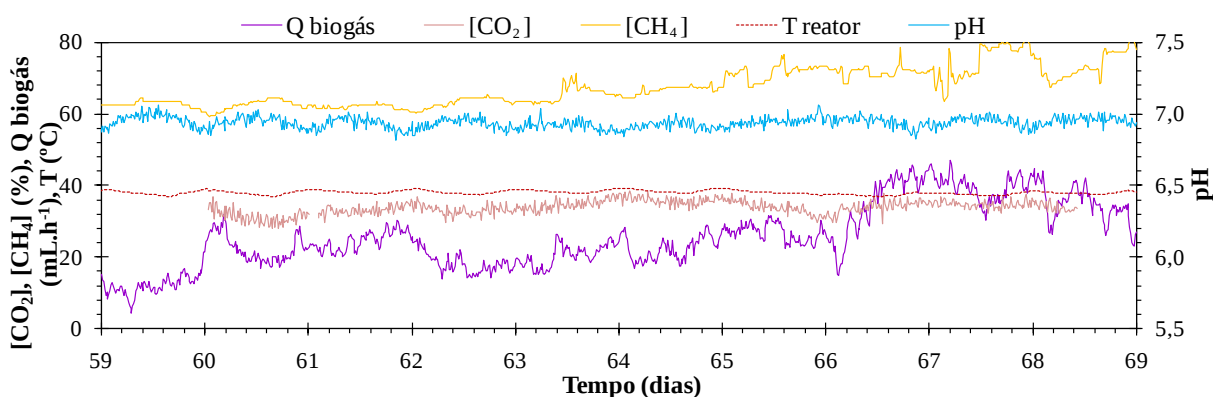


Figura 3.6. Efeito das variações diárias na produção e composição do biogás (a dosagem de uréia ocorreu a partir do 61º dia).

O monitoramento da produção e composição do biogás mostrou um ligeiro aumento da vazão e do percentual de CH_4 no biogás (75%), assim como as análises de DQO também confirmaram aumento de eficiência de remoção de DQO para 83%, indicando um bom potencial para o uso da uréia como suplemento de alcalinidade para o processo. A uréia adicionada ao afluente, somente se decompõe (se hidrolisa) dentro do reator, como pode ser

observado na Figura 3.7. Após iniciada a adição de uréia, o teor de amônia no afluente permaneceu praticamente inalterado.

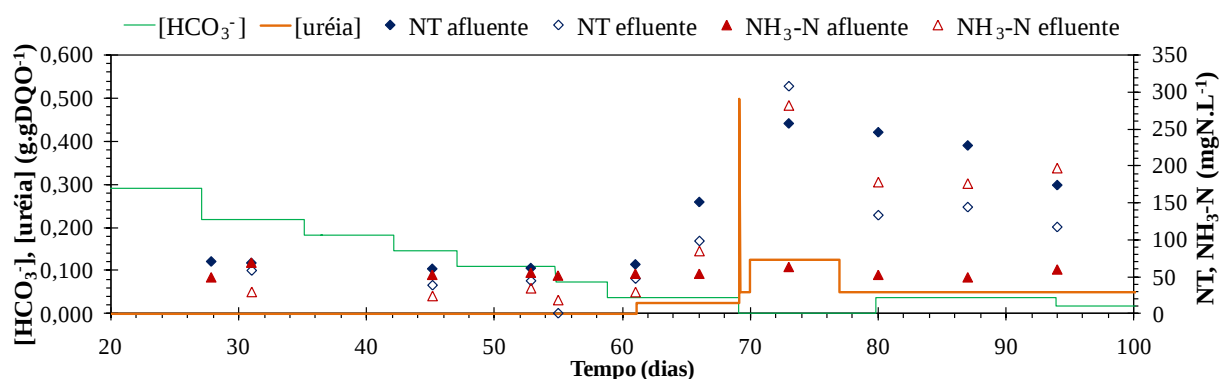


Figura 3.7. Nitrogênio total (NT) e amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) no afluente e efluente do reator comparados com a adição de HCO_3^- e uréia.

No 69º dia, quando novamente ocorreram alterações nas condições de operação (a dosagem de bicarbonato foi completamente cessada e iniciada a dosagem de uréia) houve um erro experimental e, durante algumas horas, uréia foi dosada a concentração de $0,5 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$, ao invés de $0,05 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$. O resultado foi drástico, pois, após um aumento imediato do pH (6,98 a 7,41), a produção de biogás cessou quase que completamente em dez dias, acompanhada por uma redução constante do pH (até um pH de 5,80 no dia 80), que não pode ser estabilizado pelo aumento da dosagem de uréia de 0,05 para $0,125 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$ (estratégia que foi adotada para aumentar o pH), sendo necessário dosar bicarbonato ($0,0363 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$) novamente.

A produção de biogás só se recuperou depois de 15 dias de operação do reator, indicando que a causa mais provável dessa redução de desempenho tenha sido a toxicidade à amônia experimentada pelos microrganismos metanogênicos, mas não pelos acetogênicos.

Sterling Jr. *et al.* (2001) concluíram que a adição de quantidades entre 600 e $3000 \text{ mg}_{\text{uréia-N}} \cdot \text{L}^{-1}$, poderiam levar a reduções nas taxas de produção de metano e de biogás; a inibição maior para as metanogênicas foi encontrada nas dosagens de 600 e $1500 \text{ mg}_{\text{uréia-N}} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1,3$ e $3,2 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{L}^{-1}$). No entanto, Sung e Liu (2003) verificaram que concentrações de nitrogênio amoniacal total inferior a $1,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ não demonstraram qualquer efeito adverso na atividade metanogênica específica, enquanto que concentrações acima de $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ provocaram uma sensível inibição e concentrações entre 8 e $13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ inibiram completamente as metanogênicas, de acordo com as condições de aclimação da biomassa e pH do sistema. Esses valores estão muito acima da dosagem acidental que ocorreu neste estudo. A Figura

3.8A apresenta as condições operacionais do reator, onde é possível visualizar a super dosagem de uréia no 69º dia.

Os resultados do desempenho do reator mostrando a produção e composição de biogás, bem como o pH, são apresentados na Figura 3.8B.

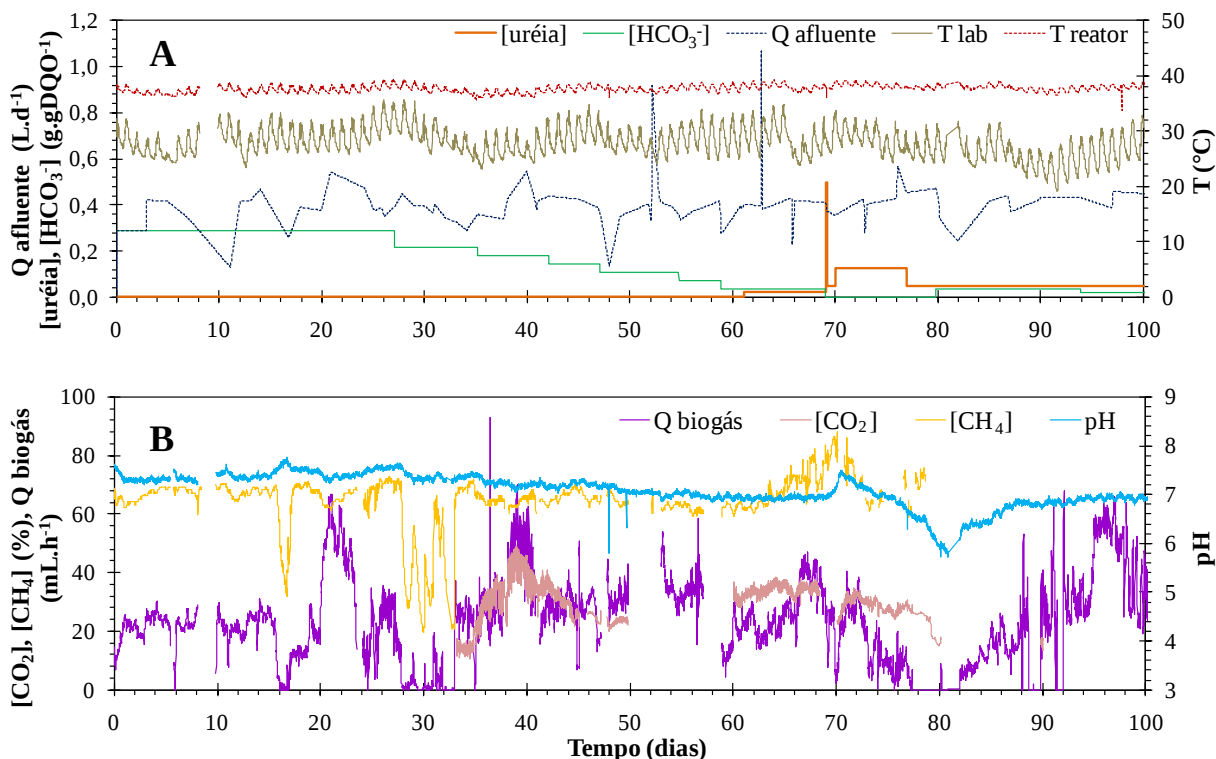


Figura 3.8. Condições de operação do reator (A) e produção e composição do biogás e pH dentro do reator (B).

Quase três semanas foram necessárias para a recuperação da atividade da biomassa. Instabilidades na produção e na composição do biogás em tornos dos dias 16 a 18 e 28 a 33 foram causadas por vazamentos de biogás no sistema. Após a super dosagem de uréia, a eficiência de remoção de DQO foi reduzida (Figura 3.9).

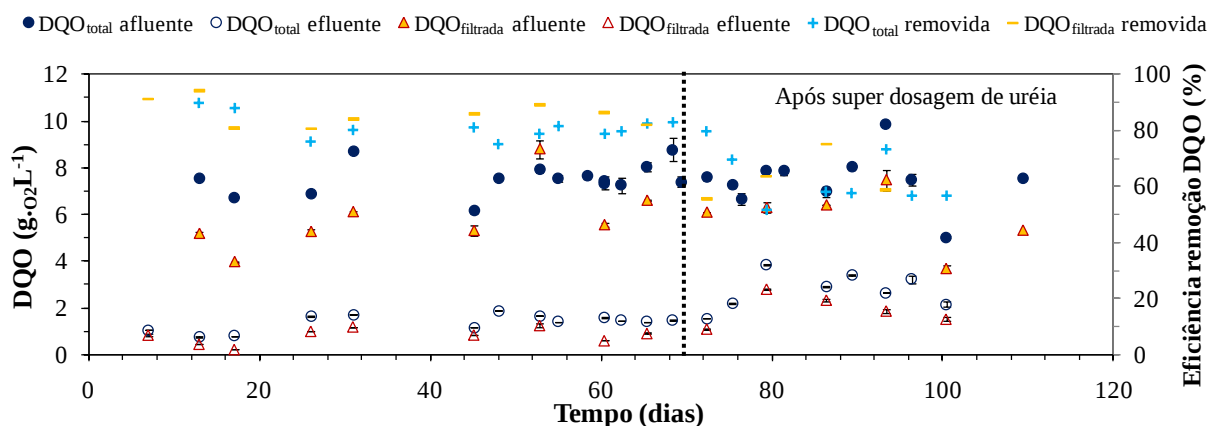


Figura 3.9. DQO total e filtrada do afluente e efluente, e eficiência de remoção de DQO.

As médias de eficiência antes da super dosagem de uréia foram, respectivamente, $81,9 \pm 4,4\%$ e $86,5 \pm 4,8\%$ para a DQO total e DQO filtrada.

A Figura 3.10 apresenta as variações da alcalinidade total (AT), acidez volátil (AV) e comportamento da vazão de biogás no período de experimento. As maiores concentrações de alcalinidade total no sistema foram acompanhadas por aumento na vazão de biogás, sendo $2227 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ no 38º dia, quando o reator ainda era operado com a dosagem inicial de bicarbonato ($0,29 \text{ g HCO}_3^-.\text{gDQO}^{-1}$).

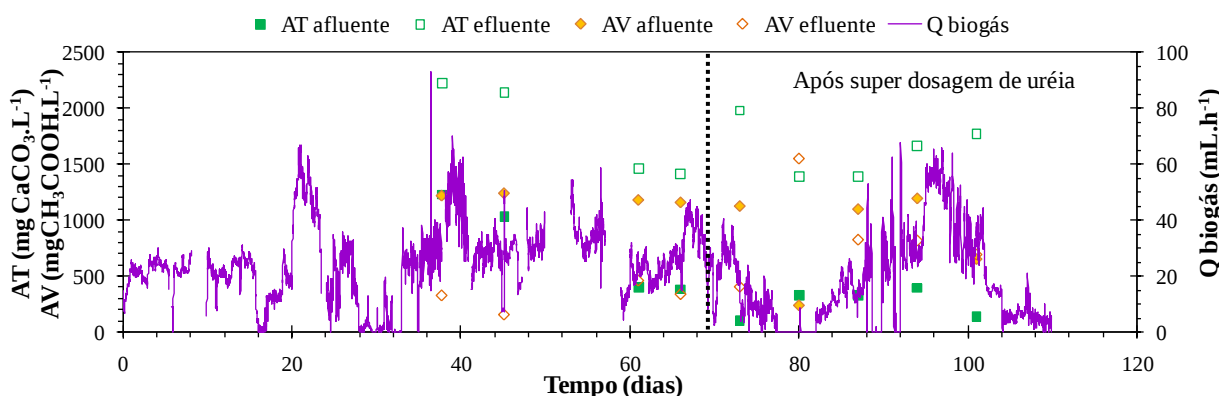


Figura 3.10. Alcalinidade total (AT) e acidez volátil (AV) do afluente e efluente, e vazão de biogás.

Na fase em que o sistema foi operado com dosagem de uréia ($0,125 \text{ g.gDQO}^{-1}$), o maior valor de alcalinidade foi observada aos 73 dias de operação, logo após a ocorrência da super dosagem, quando o sistema produziu $1978 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Um aumento na acidez volátil ocorreu após esse evento, quando foi produzido $1546 \text{ mgCH}_3\text{COOH}.\text{L}^{-1}$ (80º dia). O episódio da super dosagem de uréia refletiu na relação AV/AT.

No 65º dia, o valor de AV/AT era de 0,24. No 72º dia (3 dias após ter ocorrido o incidente), essa relação ainda era baixa (0,21), porém, conforme a amônia foi sendo liberada a AV/AT aumentou, chegando a 1,11 no 80º dia, com eficiência de remoção de DQO de apenas 51% (Figura 3.11).

Para o monitoramento da digestão anaeróbia de lodo de esgoto, valores de AV/AT entre 0,10 a 0,30 são típicos de reatores bem operados (Ripley *et al.*, 1986 citados por Iamamoto *et al.*, 2002). Acima de 0,40 indica instabilidade no processo e superior a 0,80 pode indicar colapso do reator (Fernandes Jr., 1995¹⁴ citado por (Bezerra, 2007).

¹⁴ Fernandes Jr, A. (1995). *Digestão anaeróbia de manipueira em separação de fases: cinética da fase acidogênica*. Tese (Doutorado), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu.

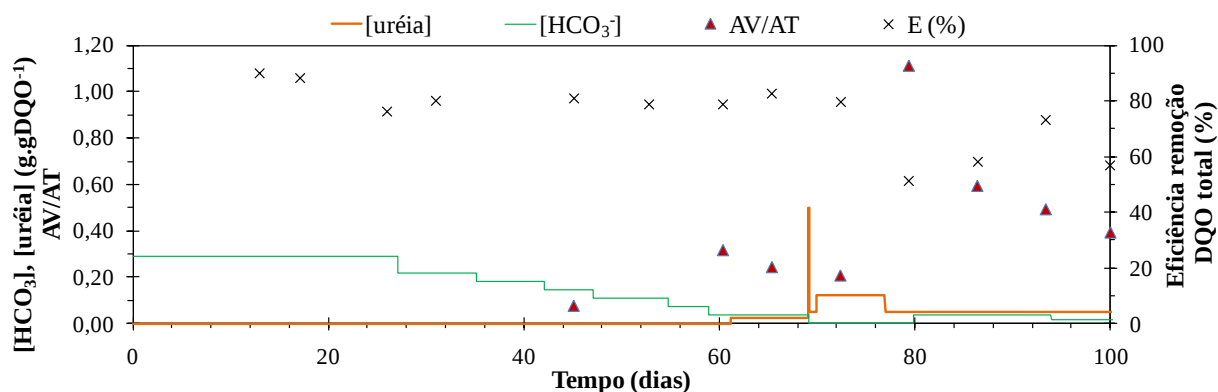


Figura 3.11. Relação AV/AT, concentração de bicarbonato e de uréia dosados no reator e eficiência de remoção de DQO total.

As análises de sólidos permitiram traçar um perfil da eficiência de remoção desse parâmetro no reator (Tabela 3.4). A maior parte dos sólidos na vinhaça afluente estava na forma dissolvida ($85,8 \pm 7,6\%$). Sólidos voláteis representaram $76,9 \pm 11,5\%$ dos sólidos totais dessa vinhaça.

Tabela 3.4. Perfil dos sólidos da vinhaça afluente e efluente e eficiência de remoção de sólidos no reator.

Tempo (dias)	% com relação ao total de ST								Eficiência de remoção no reator (%)				
	Afluente				Efluente								
	SFT ^a	SVT ^b	SST ^c	SDT ^d	SFT	SVT	SST	SDT	SFT	SVT	SST	SDT	ST ^e
45	36,5	63,5	7,3	92,7	69,7	30,3	5,7	94,3	-7,7	73,0	55,9	42,5	43,5
60	30,1	69,9	13,8	86,2	82,7	17,3	6,3	93,7	-30,3	88,2	78,4	48,4	52,5
72	22,2	77,8	16,4	83,6	54,3	45,7	10,3	89,7	-6,7	74,4	72,5	53,2	56,3
86	20,6	79,4	7,6	92,4	35,2	64,8	5,0	95,0	-2,4	50,9	60,8	38,2	39,9
100	5,9	94,1	25,8	74,2	10,1	89,9	5,2	94,8	0,6	44,0	88,1	25,2	41,4

^a sólidos fixos totais; ^b sólidos voláteis totais; ^c sólidos suspensos totais; ^d sólidos dissolvidos totais; ^e sólidos totais.

Após a digestão anaeróbia, o percentual de sólidos dissolvidos aumentou para $93,5 \pm 2,2\%$, fato esse confirmado, também, pelos parâmetros de condutividade e salinidade, os quais aumentaram de $2,83 \pm 0,51 \text{ mS.cm}^{-1}$ (afluente) para $3,48 \pm 0,56 \text{ mS.cm}^{-1}$ (efluente) e $1,5 \pm 0,3\text{‰}$ (afluente) para $1,8 \pm 0,4\text{‰}$ (efluente), respectivamente. O percentual de sólidos suspensos no efluente foi menor, o que foi indicado também pelas medições de turbidez, $964 \pm 446 \text{ NTU}$ no afluente e $346 \pm 186 \text{ NTU}$ no efluente.

A quantidade de sólidos fixos no efluente foi reduzindo ao longo do tempo, sendo que nas primeiras análises existia um déficit na eficiência de remoção desses sólidos; nessas ocasiões, foram observados maiores teores de sólidos no efluente. O reator apresentou melhor remoção de sólidos suspensos ($71,1 \pm 13,0\%$) do que sólidos totais (ST), que foi de $46,7 \pm 7,3\%$.

O sulfato total foi detectado somente no afluente ($175,7 \pm 31,0 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$). Ocorreu aumento de cerca de 50% de sulfeto total no efluente ($48,1 \pm 13,6 \text{ mgS}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$), com relação ao afluente ($23,8 \pm 5,5 \text{ mgS}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$). A ausência de sulfato e o aumento de sulfeto na saída do reator, provavelmente, é indício de atividade de bactérias sulforedutoras no reator (Chernicharo, 2007).

Os resultados das análises de alguns dos nutrientes e minerais presentes na vinhaça confirmaram, como já esperado, que esses permanecem no efluente após a digestão anaeróbia. As concentrações de cálcio, fosfato total, nitrogênio total e potássio no afluente e efluente, respectivamente, foram: $173 \pm 67,2$ e $149 \pm 58,5 \text{ mgCa} \cdot \text{L}^{-1}$; $31,7 \pm 8,8$ e $21 \pm 4,9 \text{ mgPO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$; $158,8 \pm 89,7$ e $122,7 \pm 89,8 \text{ mgNT} \cdot \text{L}^{-1}$; e $396 \pm 103,6$ e $426 \pm 89,3 \text{ mgK} \cdot \text{L}^{-1}$.

A redução na concentração dos nutrientes analisados é devido ao requerimento dos microrganismos para o seu crescimento. Já o cálcio pode ter sido precipitado no lodo. O potássio aumentou levemente após a digestão anaeróbia. Polprasert (1996) relata que 2500 a $4500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de potássio inibe a atividade dos microrganismos anaeróbios. Os valores encontrados neste estudo foram bem menores que essa faixa.

Chernicharo (2007) afirma que a remoção de nutrientes é, realmente, uma limitação da digestão anaeróbia, pois esses são pouco afetados no tratamento do efluente. No caso da vinhaça, essa limitação se torna um ponto positivo, uma vez que se faz necessário a presença dos nutrientes no efluente para serem aplicados na fertirrigação do solo.

A Figura 3.12 apresenta o comportamento das curvas de conversão de metano no início e fim dos experimentos.

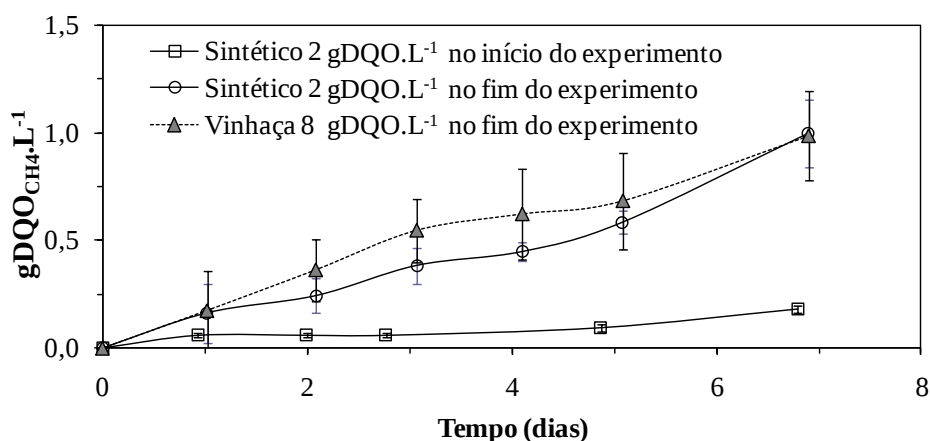


Figura 3.12. AME do lodo no início e no fim do experimento.

A AME do lodo do reator no final dos experimentos foi de 47,9 e 71,3 $\text{mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para o substrato sintético (2 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$) e vinhaça (8 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$), respectivamente. Esses valores são superiores aqueles encontrados no início do experimento (no caso do substrato sintético 2 $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$, AME de 28,8 $\text{mgDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$). A eficiência de remoção de DQO foi de $52,1 \pm 0,9\%$ (substrato sintético) e $29,6 \pm 1,0\%$ (vinhaça).

No caso da vinhaça, a eficiência foi menor, porém, a AME foi superior, demonstrando que os microrganismos metanogênicos já estavam bem adaptados ao substrato. Houve um aumento de 34% de SVT nos frascos com substrato sintético e de 18% nos frascos com vinhaça (período de 7 dias). Isso indica que foi necessário desenvolver biomassa nova para contribuir na degradação do substrato sintético. Foi observada a formação de grânulos: inicialmente o lodo tinha uma consistência pastosa que foi mudando com o decorrer do tempo. Esse fato pode ser indício de que ocorreu um processo de seleção natural dos microrganismos no reator.

CONCLUSÕES

O estudo do efeito da dosagem de bicarbonato e de uréia sobre a estabilidade e a eficiência do processo de digestão permitiu concluir que:

- a acidificação rápida, seguida pela inibição da produção de metano, problema comum na digestão anaeróbia da vinhaça, pode ser evitada através de estratégias que visam aumentar a alcalinidade do processo.
- a dosagem de uréia combinada com a dosagem de bicarbonato pode melhorar a eficiência da degradação anaeróbia da matéria orgânica presente na vinhaça. No entanto, cuidados devem ser tomados para evitar a super dosagem de uréia, pois a toxicidade da amônia pode interferir na produção de metano.
- Uréia na concentração de $0,025 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$ mostrou-se suficiente para controlar o pH dentro do reator UASB.
- O percentual de metano no biogás chegou a 75% e a eficiência de remoção de DQO foi em média $81,9 \pm 4,4\%$.
- Os custos com a dosagem de uréia podem ser reduzidos se a amônia (liberada pela hidrólise da uréia) for mantida no efluente na forma de sais de amônio, os quais serão dispersos no campo durante a fertirrigação. Dessa maneira, os custos com a dosagem de uréia poderão ser compensados pela redução dos custos de aplicação de fertilizantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado e suporte financeiro a essa pesquisa.

Ao Laboratório de Qualidade Ambiental da UFMS (LAQUA/DHT/CCET) pelo suporte as análises físico-químicas.

REFERÊNCIAS

APHA, AWWA e WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association. Washington, DC.

Angelidaki I., Heinfelt A. e Ellegaard L. (2005). *Investigation of post digestion in large scale centralized biogas plants*. In: IWA VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. Punta del Este, Uruguay.

Aquino S. F. de, Chernicharo C. A., Foresti E., Santos M. D. e Monteggia, L. O. (2007). Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **12**(2), 192-201.

Bezerra L. P. (2007). Desenvolvimento de um sistema on-line, para aquisição de parâmetros de projetos de reatores anaeróbicos. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Boncz M. A., Bezerra L. P., Ide C. N. e Paulo P. L. (2008). Optimisation of biogas production from anaerobic digestion of agro-industrial waste streams in Brazil. *Water Science and Technology*, **58**(8), 1659-1664.

Borrero M. A., Pereira J. T. e Miranda E. E. (2003). Na environmental management method for sugar cane alcohol production in Brazil. *Biomass & Bioenergy*, **25**, 287-299.

Cabello P. E., Scognamiglio F. P. e Terán F. J. (2009). Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, **6**(1), 321-338.

CGEE (2009). Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, DF.

<http://www.cgee.org.br/publicacoes/bietanol.php> (acesso em 22/06/2010).

Chernicharo C. A. (2007). *Reatores anaeróbios*. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v.5, Departamento de Engenharia Sanitária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

de Almeida E. F., Bomtempo J. V. e Souza e Silva C. M. (2007). *The performance of Brazilian biofuels: an economic environmental and social analysis*. In: OECD Transport. European Conference of Ministers of Transporte, UFRJ, Rio de Janeiro.

de Resende A. S., Xavier R. P., Oliveira O. C., Urquiaga S., Alves B. J. e Boddey R. M. (2006). Long-term effects of pré-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N.E. Brazil. *Plant and Soil*, **281**(1-2), 339-351.

- Harada H., Uemura S., Chen A. e Jayadevan J. (1996). Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB Reactor. *Bioresource Technology*, **55**, 215-221.
- Iamamoto C. Y., Oliveira R. A. e Lucas Jr. J. D. (2002). Alcalinidade como medida de monitoramento do desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), tratando águas residuárias de suinocultura. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, **22**(1), 118-126.
- Jiménez A. M., Borja R. e Martín A. (2003). Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochemistry*, **38**(9), 1275-1284.
- Luz P. H. C. (2005). Novas tecnologias no uso da vinhaça e alguns aspectos legais. In: II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-açúcar, Pirassununga, SP.
- Nacheva P. M., Medina C., Tomasini C. e Hornelas Y. (2005). *Treatment of distillery vinasse using anaerobic expanded bed GAC reactor*. In: IWA, VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. Punta del Este, Uruguay.
- Paulo P. L., Villa G., Van Lier J. B. e Lettinga G. (2003). The anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions: pH and bicarbonate dependence. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **96**(3), 213-218.
- Pereira-Ramirez O., Quadro M. S., Antunes R. M. e Koetz P. R. (2004). Influência da recirculação e da alcalinidade no desempenho de um reator UASB no tratamento de efluente de suinocultura. *Revista Brasileira de Agrociência*, **10**(1), 103-110.
- Polprasert C. (1996). *Organic waste recycling: technology and management*. John Wiley & Sons, Chichester, England.
- Ribeiro S. K. e Abreu A. A. (2008). Brazilian transport initiatives with GHG reductions as a co-benefit. *Climate Policy*, **8**(2), 220-240.
- Silva M. O. (1977). *Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos*. CETESB, São Paulo.
- Siqueira L. M., Barros A. R., Amorim E. L., Damianovic M. H., Foresti E., Silva E. L. (2008). *Influence of increasing organic load on the treatment of sugarcane vinasse in an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR)*. In: IWA, IX Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia. Isla de Pasqua, CL, 345-351.
- Spanjers H., Bouvier J., Steenweg P., Bisschops I., Gils W., Versprille B. (2006). Implementation of in-line infrared monitor in full-scale anaerobic digestion process. *Water Science & Technology*, **53**(4-5), 55-61.
- Sterling Jr. M. C., Lacey R. E., Engler C. R. e Ricke S. C. (2001). Effects of ammonia nitrogen on H₂ and CH₄ production during anaerobic digestion of dairy cattle manure. *Bioresource Technology*, **77**(1), 9-18.
- Sung S. e Liu T. (2003). Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*, **53**(1), 43-52.
- Torres P., Pérez A., Cajigas A. A., Otero A. M. e González M. (2005). *Evaluación de diferentes alcalinizantes em el tratamiento anaeróbico de aguas fácilmente acidificables*.

Caso: água residual Del proceso de extracción de almidón de yuca. In: IWA, VIII Taller Y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia. Punta del Este, Uruguay, 571-575.

Yamada M., Yamauchi M., Suzuki T., Ohashi A. e Harada H. (2006). On-site treatment of high-strength alcohol distillery wastewater by a pilot scale.thermophilic multi-staged UASB (MS-UASB) reactor. *Water Science & Technology*, 53(3), 27-35.

van Haandel A. C. (2005). Integrated energy production and reduction of environmental impact at alcohol distillery plants. *Water Science and Technology*, 52(1-2), 49-57.

Conclusões e Recomendações Finais

A digestão anaeróbia da vinhaça é um tratamento tecnicamente viável, que pode ser otimizado utilizando-se, na partida do reator, uma biomassa adaptada a esse tipo de efluente.

O processo pode ser estabilizado usando estratégias que visem à suplementação de alcalinidade ao reator: dosagem de bicarbonato na concentração de $0,0363 \text{ gHCO}_3^- \cdot \text{gDQO}^{-1}$ (aproximadamente $0,91 \text{ kgHCO}_3^- \cdot \text{m}^{-3}$ de vinhaça, equivalente a $1,25 \text{ kgNaHCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ de vinhaça, considerando uma concentração de $25 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$) e dosagem de uréia de $0,025 \text{ g}_{\text{uréia}} \cdot \text{gDQO}^{-1}$ (aproximadamente $0,63 \text{ kg}_{\text{uréia}} \cdot \text{m}^{-3}$ de vinhaça).

Devem ser evitadas dosagens altas de uréia, pois a amônia liberada da uréia durante a sua hidrólise pode ser tóxica para os microrganismos metanogênicos. A eficiência de remoção de DQO foi de $81,9 \pm 4,4\%$ com o reator operando em modo contínuo e o percentual de metano no biogás alcançou 75%. O monitoramento em tempo real dos parâmetros de pH, temperatura e vazão e composição do biogás permitiram que fossem, imediatamente, tomadas as medidas necessárias para o controle do processo.

Recomenda-se: o estudo pormenorizado do déficit que existe no balanço de DQO da vinhaça para descobrir a causa do não fechamento do balanço de massa; investigação minuciosa da dosagem otimizada de uréia devido ao risco de toxicidade da amônia; avaliação do processo à temperaturas termofílicas, uma vez que a temperatura da vinhaça na planta industrial é de cerca de 80°C ; e estudo variando o tempo de detenção hidráulica do reator.