



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS – CTRN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL – PPGECA
ÁREA DE ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E SANITÁRIA**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METANO EM SISTEMAS UASB
TRATANDO VINHOTO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

VAGNER SALES DOS SANTOS

**CAMPINA GRANDE – PB
FEVEREIRO, 2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS - CTRN
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METANO EM SISTEMAS UASB
TRATANDO VINHOTO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

VAGNER SALES DOS SANTOS

**CAMPINA GRANDE – PB
FEVEREIRO, 2013**

VAGNER SALES DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METANO EM SISTEMAS UASB
TRATANDO VINHOTO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

Dissertação apresentada ao curso de mestrado em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária
SUB-ÁREA: Tratamento de Águas Residuárias
ORIENTADOR: Prof. Dr. Adrianus C. Van Haandel

CAMPINA GRANDE – PB

FEVEREIRO, 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- S237a Santos, Vagner Sales dos.
Avaliação da capacidade de produção de metano em sistemas UASB tratando vinhoto sob diferentes condições operacionais / Vagner Sales dos Santos. – 2013.
94 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.
- "Orientação: Prof. Dr. Adrianus C. Van Haandel".
Referências.
1. Águas Residuárias - Tratamento - Vinhoto. 2. Produção de Metano. 3. Reator Mesofílico e Termofílico. I. Haandel, Adrianus C. Van.
II. Título.

CDU 628.16.0(043)

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DE METANO EM SISTEMAS UASB
TRATANDO VINHOTO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES OPERACIONAIS**

VAGNER SALES DOS SANTOS

Dissertação aprovada em: 20 /02/2013

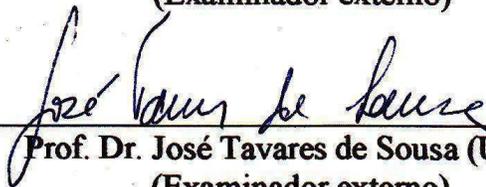
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Adrianus C. Van Haandel (UFCG)
(Orientador)



Prof. Dr. Francisco Viera Paiva (UNIFOR)
(Examinador externo)



Prof. Dr. José Tavares de Sousa (UEPB)
(Examinador externo)

Dedico este trabalho aos meus pais Francisco Vidal dos Santos e Cícera Sales dos Santos pelo exemplo que herdei de amor e respeito ao meio ambiente!

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente por ter me dado o dom da vida, e a coragem para caminhar até aqui e por ter me protegido nos momentos difíceis da minha vida;

Aos meus pais, Francisco Vidal dos Santos e Cícera Sales dos Santos, por terem me ensinado o caminho do bem e a perseverar em busca de meus sonhos;

Aos meus queridos irmãos: Djaneide, Vaneide, Valter, Romonilson e Vando e em especial a que me criou Francisca pelo amor, apoio e motivação dedicados a mim durante todo este trabalho, sempre me ajudando a enfrentar as dificuldades impostas pela vida;

Em especial a Cícero Cosmo Gomes, pelo amor, carinho, atenção e compreensão além de tudo, por ter depositado em mim toda a confiança necessária;

Aos meus queridos Cunhados (as) Maria Regilâne, Elizabete, Regilânio e Luiz que me apoiaram sempre na minha busca e acreditaram em mim;

Aos meus amigos, Anielle, Josislâne, Raimunda, Flávia, Simone, Michelle, Rui, Leânia, Cicinho, Ana Cristina, Adriana Oliveira, Adriana, Erivan, Érika, Rivelino, Alex, Ronaldo, Naldo, Pinto, Adriana, Willams, Francisco Gleidson, Adriana, Cirlânio, Cleudivan, Robstânia, Meire, pela amizade e companheirismo, compartilhando comigo os momentos de felicidade e de dificuldades também; a minha grande amiga e mãe de todas as horas e momentos Maria Gorethe de Sousa Lima por ter sempre me apoiado nos momentos mais difícil da minha vida.

A todos os meus familiares e amigos, que direta ou indiretamente me ajudaram a vencer mais essa batalha em busca da minha realização profissional;

Aos Amigos do Mestrado, Cláudia, Silvânia, Emanuel, Kelliane, Nilma, Emanuela, João Paulo, Edilma.

Ao professor Adrianus Van Haandel, pela oportunidade e por ter acreditado em mim, se dispondo a me orientar na realização deste trabalho;

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, que com muita competência contribuíram para a minha formação, aos professores Andréa Carla, Annemarie König, Mônica Amorim, Rui de Oliveira, Beatriz Ceballos, os meus sinceros agradecimentos;

À **banca examinadora**, Professor Francisco Paiva e Professor José Tavares, por aceitarem fazer parte da construção desse trabalho; **As companheiras de convívio Luzia Márcia e Francianalva** por ter me acolhido em sua casa me dando a oportunidade de fazer parte de sua família, a qual pretendo levar por toda vida. **Aos colegas de PROSAB**, Andreza, Luciana, Nélia, Thays, Vanessa, Vinícius, Eder, em especial a Júlia e a Catarina, Luciana amigas de toda hora e momentos bem como a João que foi a mão e pé da minha caminhada para a realização desta pesquisa;

À **CAPES**, pela concessão da bolsa e o apoio financeiro.

RESUMO

Vinhoto é a água residuária das destilarias de etanol, que tem uma concentração elevada de material orgânico solúvel em água. Se esta água residuária é submetida a um tratamento anaeróbico, o objectivo principal será de gerar metano a uma taxa elevada, que pode então ser utilizado para a produção de energia eléctrica. A taxa de produção de metano depende da viabilidade de manter uma grande massa de lodo com uma elevada atividade metanogénica no reator. Na presente dissertação se descreve uma investigação experimental para avaliar se a taxa de produção de metano pode ser aumentada através da otimização de dois parâmetros operacionais: (1) temperatura e (2) a carga específica de material orgânico (DQO). Para avaliar o efeito da temperatura dois reatores idênticos foram operados a temperaturas ótimas da faixa mesofílica e termofílica: 37 e 54 °C, respectivamente. Sobrecarga orgânica sistemática dos reatores foi aplicada para estimular a acumulação de *Methanosarcina* e, eventualmente, substituir *Methanosaeta*. Esperava-se que a manutenção de uma alta concentração de material orgânico resultasse no desenvolvimento de uma lodo mais ativo, porque tal condição favorece o crescimento das *Methanosarcina* e estas têm uma capacidade de produção específica de metano muito maior que as *Metanosaeta* que normalmente predominam em sistemas de tratamento de água residuária. Uma investigação experimental de 180 dias, em escala piloto mostrou que as *Methanosarcina* não foram capazes de estabelecer-se como a população dominante sob as condições de sobrecarga num sistema de reator de fluxo ascendente. Isto é, provavelmente devido à sua propensão reduzida para se incorporar nos grânulos de lodo. Observou-se também que, nos reatores termofílicas um fenómeno de coagulação térmica de proteínas restringiu o transporte de material orgânico para os microrganismo, prejudicando severamente a produção de metano. No entanto, foi realmente possível digerir vinhaça a uma taxa muito elevada em reatores UASB mesófilos: taxas de conversão na faixa de 40 a 50 kgCOD/m³/d foram obtidos. Esta taxa muito elevada de digestão e conseqüentemente de produção de metano abre a possibilidade de alcançar uma produção de energia eléctrica de mais de 2 kW/m³ de reator, com excelentes perspectivas económicas.

Palavra-chave: Águas Residuárias, Tratamento Vinhoto, Produção de metano, Reatores Mesofílicos e Termofílicos

ABSTRACT

Vinasse is the waste water from ethanol distilleries with a high concentration of soluble organic material. If this waste water is submitted to anaerobic treatment, the main objective will be to generate methane at a high rate, which then can be used for electrical energy production. The methane production rate depends on the feasibility to maintain a large sludge mass with a high methanogenic activity in the reactor. In this paper an experimental investigation was carried out to evaluate if the methane production rate can be increased by optimizing two operational parameters: (1) temperature and (2) the COD loading rate. To evaluate the effect of temperature identical reactors were operated at the optimal mesophilic and thermophilic temperatures: 37 and 54 °C respectively. Systematic overloading of reactors was applied to stimulate the accumulation of *Methanosarcina* and eventually substitute *Methanosaeta*. It was expected that by maintaining a high concentration due to overloading a more active sludge would develop, because *Methanosarcina* have a much higher specific methane generation capacity. An experimental investigation of 180 days at pilot scale showed that *Methanosarcina* were unable to establish themselves as the dominant population under the conditions of an upflow reactor system. This is probably due to their reduced propensity to incorporate into sludge granules. It was also observed that in the thermophilic reactors a phenomenon of thermal coagulation of proteins restricted the mass transfer. Yet, overall it was indeed possible to digest vinasse at very high rate in UASB mesophilic reactors: conversion rates in the range of 40 to 50 kgCOD/m³·d were achieved. This very digestion rate and consequential high methane production rate opens the possibility of achieving an electrical energy production of more than 2 kW/m³ of reactor, with excellent economic perspectives.

Keyword: Wastewater Treatment Vinasse, Methane production, Mesophilic and Thermophilic reactors

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 3.1 - Fluxograma do processo de fabricação do álcool a partir da cana-de-açúcar	22
Figura 3.2 - Fases da digestão anaeróbia de macromoléculas complexas (os números referem-se a porcentagens, expressas como DQO).....	27
Figura 3.3: Representação do princípio dos testes de sedimentabilidade.....	35
Figura 3.4: Representação gráfica da taxa de crescimento específico em função da concentração de substrato para as metanogênicas dos gêneros <i>Methanosarcina</i> e <i>Methanosaeta</i>	38

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 4.1: Representação esquemática do sistema de digestores que foi operado na investigação experimental.....	48
Figura 4.2: Esquema dos reatores UASB utilizados.....	48
Figura 4.3: Fotografia do sistema monitorado.....	49

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 5.1: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R ₁ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.....	63
Figura 5.2: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R ₂ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.....	63
Figura 5.3: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R ₃ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.....	64
Figura 5.4: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R ₄ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.....	65
Figura 5.5: Carga orgânica volumétrica removida dos reatores R ₁ e R ₂	67
Figura 5.6: Carga orgânica volumétrica removida dos reatores R ₃ e R ₄	67
Figura 5.7: Série temporal dos valores de AT, Ab, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R ₁ , a 37°C.....	68
Figura 5.8: Série temporal dos valores de AT, Ab, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R ₂ , a 37°C.....	69

Figura 5.9: Série temporal dos valores de AT, Ab, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R ₃ , a 54°C.....	70
Figura 5.10: Série temporal dos valores de AT, AB, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R ₄ , a 54°C.....	70
Figura 5.11: Avaliação da AME do lodo dos reatores R ₁ e R ₂ mesofílicos a 37°C.....	72
Figura 5.12: Avaliação da AME do lodo dos reatores R ₃ e R ₄ termofílicos a 54°C.....	72
Figura 5.13: Evolução do teste de decaimento da atividade do lodo R ₁ e R ₂ sem alimentação com substrato.....	73
Figura 5.14: Representação gráfica da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo dos reatores R ₁ e R ₂	75
Figura 5.15: Representação gráfica da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo dos reatores R ₃ e R ₄	76
Figura 5.16: Representação gráfica da produção de lodo dos reatores R ₁ e R ₂	78
Figura 5.17: Representação gráfica da produção de lodo dos reatores R ₃ e R ₄	78
Figura 5.18: Representação gráfica da idade de lodo dos reatores R ₃ e R ₄	79
Figura 5.19: Representação gráfica da idade de lodo dos reatores R ₃ e R ₄	79
Figura 5.20: Representação gráfica da produção de metano nos reatores R ₁ , R ₂ , R ₃ e R ₄	81
Figura 5.21: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH ₄ produzido, no reator R ₁ a 37°C.....	82
Figura 5.22: Figura 5.22: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH ₄ produzido, no reator R ₂ a 37°C.....	82
Figura 5.23: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH ₄ produzido, no reator R ₃ a 54°C.....	83
Figura 5.24: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH ₄ produzido, no reator R ₄ a 54°C.....	83

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 3.1: Evolução da regulamentação da disposição do vinhoto..... 24

Tabela 3.2: Valores das constantes para diferentes características de sedimentabilidade e concentração máxima para uma velocidade ascendente do líquido de 1m/h..... 36

Tabela 3.3 – Vias metabólicas da metanogênese e arqueias associadas..... 37

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 4.1 – Dimensões dos Reatores UASB-Y..... 49

Tabela 4.2: Características do lodo inoculado em cada fase de tratamento..... 51

Tabela 4.3: Determinação do volume e massa de lodo inoculado nos reatores no início da operação..... 51

Tabela 4.4 - Parâmetros que serão analisados no monitoramento dos reatores UASB-Y..... 53

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.1: Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade..... 75

Tabela 5.2: Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade..... 76

Tabela 5.3: Quantificação da biomassa no interior dos reatores no decorrer de toda a fase experimental..... 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Alcalinidade de Bicarbonatos
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AT	Alcalinidade Total
μ_m	Atividade Metanogênica Especifica
AIA	Avaliação de Impacto Ambiental
c	Taxa máxima de crescimento específico (d-1);
CA	Caixa de Alimentação
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH ₄	Gás metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Carga Orgânica Volumétrica
COVremovida	Carga Orgânica Volumétrica Removida
DBO	Demanda Bioquímica do Oxigênio
DQO	Demanda Química do Oxigênio
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários
Fe	Ferro
P	Fósforo
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
HAc	Ácido acético
Kg	Kilograma
K	Potássio
K _m	Constante de utilização do substrato
K _S	Constante de meia saturação de Monod.
m	Metro
m ²	Metro Quadrado
m ³	Metro Cúbico

mg	Miligrama
MX_v	Massa de lodo presente no reator
ME_v	Massa diária expulsa de lodo volátil
MINTER	Ministério de Estado do Interior
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PROALCOOL	Programa Nacional do Alcool
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PVC	Cloreto de polivinila
R_1	Reator 1
R_2	Reator 2
R_3	Reator 3
R_4	Reator 4
RALF	reator anaeróbio de leito fluidizado
r_s	Taxa de utilização do substrato
S	Concentração de substrato
SVT	Sólidos Voláteis Totais
SST	Sólidos Suspenso Totais
T	Temperatura
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
°C	Graus Celsius
μ	Taxa de crescimento específico (d ⁻¹);
u	Utilização do material
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
ÚNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar
X_a	Concentração de microrganismos (mgSVS.l ⁻¹)
X_t	Concentração de microrganismos

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....	XII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	18
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	20
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1- Processos de destilação de álcool.....	21
3.1.1 – Vinhoto.....	22
3.1.2 – Tratamento anaeróbio do vinhoto e sua disposição final.....	24
3.2 – Digestão Anaeróbia.....	26
3.2.1 - Mecanismo da digestão anaeróbia.....	26
3.2.2 - Digestão anaeróbia em condições mesofílicas e termofílicas.....	30
3.2.3 - Fundamentos dos processos anaeróbios termofílicos.....	30
3.3 - Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB).....	30
3.4 - Métodos avaliativos da qualidade do lodo de digestores UASB.....	32
3.4.1 - Atividade metanogênica específica.....	32
3.4.2 – Decaimento da Atividade Metanogênica do lodo.....	33
3.4.3 – Sedimentabilidade.....	33
3.5 - Arquéias metanogênicas.....	36
3.5.1 Características cinéticas dos gêneros <i>Methanosaeta</i> e <i>Methanosarcina</i> e sua influência sobre desempenho de digestores anaeróbios.....	37

3.6 - Desenvolvimentos de lodo anaeróbio termofílico a partir de inóculo mesofílico.....	39
3.7 - Vantagens e inconvenientes do tratamento anaeróbio termofílicas.....	40
3.8 - Aplicabilidade do tratamento anaeróbio do vinhoto.....	41
3.9 - Considerações Finais.....	44
CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS.....	46
4.1- Introdução.....	46
4.2 – Descrição e operação dos reatores UASB.....	46
4.2.1 – Reatores em temperatura constante de 37°C (mesofílicos).....	46
4.2.2 – Reatores em temperatura constante de 54°C (termofílico).....	47
4.3 – Concepção do sistema.....	47
4.4 – Vinhoto.....	51
4.4.1 – Alimentação.....	51
4.5 – Caracterização e inoculação dos Reatores R₁, R₂, R₃ e R₄.....	51
4.6 – Análises Físico-químicas.....	53
4.7 – Caracterizações da biomassa.....	53
4.7.1 - Atividade metanogênica específica – AME.....	54
4.7.2 – Sedimentabilidade.....	55
4.8 - Determinação do decaimento da atividade do lodo.....	57
4.9 - Produção de lodo.....	57
4.10 - Produção de metano.....	58
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 - Introdução.....	60
5.2 - Desempenhos dos reatores mesofílicos e termofílicos.....	60
5.2.1- Consideração dos sistemas.....	60
5.2.2- Comportamento dos reatores e eficiência de remoção de DQO em função da COV.....	61
5.3 - Carga orgânica volumétrica removida.....	66
5.4 - Avaliação da demanda de alcalinidade nos reatores.....	68
5.5 - Caracterização da biomassa presente nos reatores.....	71
5.5.1 - Evolução da Atividade Metanogênica Específica (AME).....	71
5.6 - Decaimento da atividade lodo.....	73

5.7 - Sedimentabilidade do lodo dos reatores.....	74
5.7.1 - Sedimentabilidade nos reatores mesofílicos R ₁ e R ₂ a 37°C.....	74
5.7.2 - Sedimentabilidade nos reatores termofílicos R ₃ e R ₄ à 54°C.....	76
5.8 – Produção de lodo – Y.....	77
5.9 - Caracterização da biomassa presente nos reatores.....	79
5.10 – Produção de gás.....	81
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	84
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS.....	88

CAPÍTULO – 1

INTRODUÇÃO

A produção de energia renovável a partir de resíduos orgânicos é um dos aspectos importantes no conceito de desenvolvimento sustentável. Foi instituído pela União Europeia, que por o ano de 2020 aproximadamente 20% da demanda energética europeia deve ser originar a partir de fontes de energia renováveis, a partir do qual, por sua vez 25% devem ser provenientes de biogás produzido a partir de materiais orgânicos (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009).

O Brasil é um do País de maior produção de energia renovável pela produção de álcool automotivo a partir da cana-de-açúcar. Todavia no processo de produção gera-se grande quantidade de água residuária que se chama vinhoto e que se caracteriza por uma alta concentração de material orgânico biodegradável e macro e micronutrientes. Por seu alto teor de nutrientes o vinhoto vem sendo utilizado como fertilizante líquido nos canaviais. Todavia o material orgânico no vinhoto não tem utilidade na fertirrigação e potencialmente é prejudicial porque pode se gerar metano no solo dos canaviais irrigados e este metano fatalmente escapará para a atmosfera, contribuindo para o efeito estufa.

Para aumentar a produção de energia aproveitável nas destilarias e ao mesmo tempo reduzir seu impacto ambiental adverso, vários pesquisadores têm sugerido a aplicação da digestão anaeróbia como alternativa para dar um destino produtivo ao material orgânico de vinhoto. A viabilidade técnica do processo tem sido demonstrada em escala real em várias destilarias, tanto no Brasil como no exterior. O biogás gerado na digestão anaeróbia de vinhoto tem o potencial de atender a toda a demanda de energia que as destilarias têm através da sua aplicação em geradores com motores de explosão. Existe inclusive a possibilidade de produzir excessos que poderiam ser repassados a concessionárias (GRANATO e SILVA, 2003).

Na aplicação da digestão anaeróbia para vinhoto a geração de energia é portanto a rentabilidade do processo sendo o mais importante que a eficiência da remoção do material orgânico, uma vez que este poderia ser removido sem custos no próprio canal onde o efluente do digestor é lançado. Portanto se torna muito importante maximizar a taxa de produção do metano na unidade de digestão anaeróbia. Em digestores modernos de alta taxa como o reator

UASB tem sido demonstrado a viabilidade de se digerir até 20 kg de DQO por m³ de reator por dia, o que pode render uma massa de metano de 5 kgCH₄/m³/d e um potência elétrica de 1 kW/m³.

No presente trabalho se realizou uma investigação experimental para estabelecer se é possível aumentar a taxa de produção de metano em digestores de vinhoto pela otimização de dois aspectos das condições operacionais no reator UASB. O primeiro aspecto se refere à otimização da população de microrganismos responsáveis pela produção de metano e o segundo trata da otimização da temperatura,

Os gêneros de arqueias metanogênicas mais abundantes em sistemas de tratamento anaeróbio são as *Methanosaeta* e as *Methanosarcina*. Normalmente em sistemas de tratamento onde o objetivo é maximizar a remoção de material orgânico, a concentração deste substrato é baixa e nestas condições as *Metanosaeta* têm maior capacidade de digestão que as *Methanosarcina*. Todavia quando a concentração de substrato é elevada as *Methanosarcina* têm maior capacidade metabólica e a produção máxima destas arqueias é muito maior que a das *Metanosaeta*. Por esta razão procurou-se estabelecer-se por manter uma sobrecarga no reator (e, portanto uma concentração elevada de substrato) pode-se induzir a predominância das *Methanosarcina* e assim aumentar a produção de metano.

A segunda condição operacional aplicada para influenciar a produção de metano no reator UASB foi à temperatura. Na literatura há vários artigos que atestam que a capacidade metabólica de lodo termofílico, com um valor ótimo de 54 °C é maior que aquela de lodo mesofílica com uma temperatura ótima de 37 °C. Desta maneira procurou-se estabelecer-se o aumento da temperatura de 37 °C para 54 °C, o que levou a uma acelerada produção de metano.

Os resultados da investigação mostraram que no caso da digestão anaeróbia de vinhoto a atividade do lodo mesofílico é maior que a do lodo termofílico sob condições comparáveis e que a massa de lodo mesofílico era maior que a massa de lodo termofílico em reatores iguais. Portanto, para vinhoto a temperatura mesofílica leva a maior produção de metano.

CAPÍTULO - 2

OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral:

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a influência da temperatura e da carga aplicada sobre a capacidade de produção de metano em reatores UASB tratando vinhoto.

2.2 - Objetivos Específicos:

- (1) Operar reatores UASB tratando vinhoto e observar a evolução da capacidade e da eficiência de remoção de material orgânico sob condições ótimas de temperatura mesofílica (37 °C) e termofílica (54 °C)
- (2) Operar reatores UASB tratando vinhoto e observar a evolução da capacidade e da eficiência de remoção de material orgânico, sendo um reator sob condições de carga orgânica compatível com a capacidade de tratamento e outro com sobrecarga orgânica de 50%.
- (3) Observar a evolução da atividade metanogênica específica dos lodos nos quatro sistemas.
- (4) Observar o decaimento da atividade do lodo, depois de serem armazenados por diferentes períodos sem alimentação de substrato e a temperatura ambiental (≈ 25 °C).
- (5) Observar a evolução da concentração média de lodo nos quatro sistemas.
- (6) Observar a evolução da sedimentabilidade do lodo nos quatro sistemas.
- (7) Observar a produção e a idade de lodo em função do tempo.

CAPÍTULO - 3

REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica feita sobre o processamento da destilação do álcool, características do vinhoto, bem como o uso desse subproduto para produção de energia na forma de biogás através da digestão anaeróbia em processos mesofílicos e termofílicos. Será feita uma abordagem sobre o desenvolvimento de lodo anaeróbio termofílicos a partir de inóculo mesofílicos. Uma breve descrição sobre os reatores. Será feita uma abordagem sobre os mais recentes trabalhos realizados no âmbito do tratamento do vinhoto em reatores UASB, bem como o seu potencial no que se refere à produção de metano.

3.1 - Processos de destilação do álcool

O processo de destilação do álcool se dá em principio, quando a cana ao chegar à industria é pesada em uma balança própria e a seguir é descarregada e armazenada para ser lavada e moída para extração do caldo. Em fábricas de açúcar, depois de extraído, o caldo é submetido ao processo de clarificação, concentração e centrifugação, dando origem ao açúcar comercial e o mel. Esse último ainda pode passar por um novo processo para obtenção do açúcar de segunda, mas, eventualmente, o mel residual será fermentado para álcool em destilarias anexas. No processo de fermentação, o caldo (mosto) é colocado juntamente com leveduras em tanques (dornas), para a conversão da sacarose em álcool; o processo encerra quando a conversão é essencialmente completa (mosto morto). No fim da fermentação o teor alcoólico atinge de 7 a 9%. A esse produto dá-se o nome de vinho e dele o etanol é separado por destilação, gerando álcool hidratado e uma água residuária chamada vinhoto. Para minimizar o surgimento de microorganismos (notadamente bactérias) que poderiam gerar produtos não desejados a partir da sacarose, aplica-se ácido para baixar o pH para um valor entre 3 e 4 ou então, se adiciona

biocidas específicos. (VAN HAANDEL, 2000). Na Figura 3.1 apresenta o processo de fabricação do álcool a partir da cana-de-açúcar.

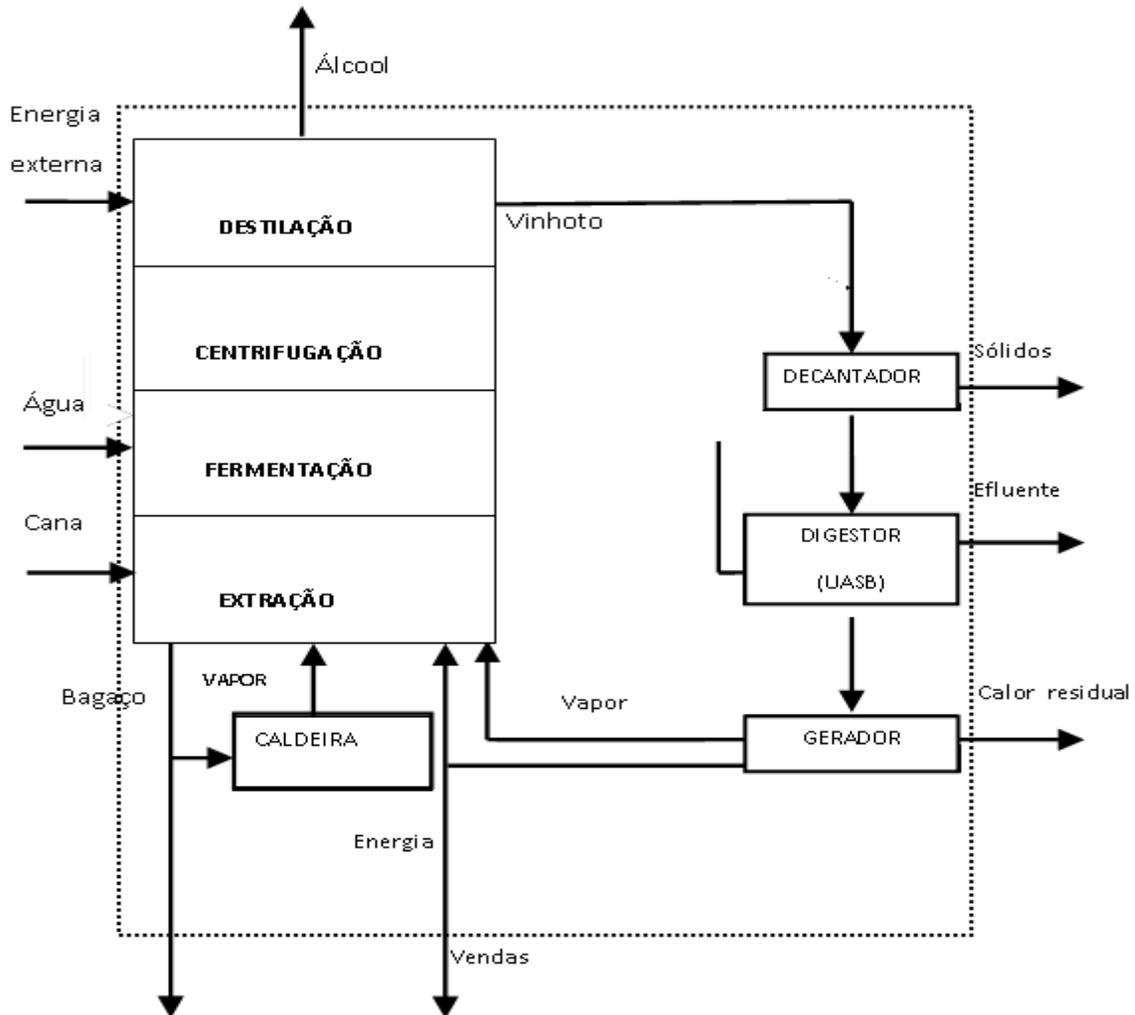


Figura 3.1: Fluxograma do processo de fabricação do álcool a partir da cana-de-açúcar.

Fonte: adaptado de VAN HAANDEL, (2000).

3.1.1 - Vinhoto

O vinhoto é o efluente gerado pelas destilarias ao se efetuar a separação do etanol do mosto fermentado. A natureza do mosto empregado, além de outros fatores, determinará as características do vinhoto, conforme pode ser observado para o vinhoto os resultantes do processamento de cana-de-açúcar. O aumento programado da produção de etanol ampliará consideravelmente o volume de vinhaça, tornando premente o desenvolvimento de alternativas de disposição e aproveitamento desse efluente.

O vinhoto é composto, em sua maioria, de matéria orgânica e minerais destacando-se potássio e cálcio. Mas, pode ainda apresentar outras características que causam efeitos negativos ao meio ambiente que são: cor, devido à formação de melanoidinas a partir da reação de maillard entre açúcares e proteínas, presença de metais pesados e poluentes orgânicos (como clorofórmio, fenol e cloretos de metileno), compostos fenólicos (ácido tânico e húmicos), oriundos da matéria-prima (RIBAS, 2007).

Segundo Wilkie *et al.* (2000), a grande preocupação com o vinhoto advém basicamente da sua composição química, que a torna um grande poluidor, em decorrência da elevada concentração, e sua carga volumétrica que chega uma proporção de 12,5 litros de vinhaça para cada litro de álcool produzido. Contudo as características do vinhoto estão intrinsecamente relacionadas ao tipo e origem da matéria-prima utilizada no processo produtivo de álcool e dependem das condições de processamento quanto à eficiência e insumos adicionados

O lançamento do vinhoto diretamente nos rios foi definitivamente proibido, obrigando as indústrias a optarem por outras formas de descarte deste resíduo. Uma vez constatado o seu valor como fertilizante, pelo seu conteúdo, principalmente de potássio, cálcio e magnésio, e também pelo seu elevado teor de matéria orgânica, a sua disposição no solo passou a ser a solução mais empregada pelas usinas. A alta concentração de potássio pode levar a salinização do solo com perda da produtividade. Por esta razão a norma é que não se coloque mais que 600 m³/ano por hectare de canavial. A irrigação com vinhoto aumentou a possibilidade de infiltração e contaminação do lençol freático além do comprometimento na qualidade da cana de açúcar, em consequência da sua aplicação prolongada no solo, evidenciando em alguns estudos realizados. Contudo o vinhoto apresenta problemas de insalubridade, tem mau cheiro, devido à formação de gases decorrente da decomposição anaeróbia, podendo transferir para água característica de toxicidade, turbidez e cor (VIANA, 2006).

Segundo Granato (2006), o vinhoto gerado por uma destilaria de 120 m³ de álcool por dia, por exemplo, representa o efeito poluidor dos esgotos domésticos de uma cidade com uma população equivalente de cerca de 270 mil habitantes. Por outro lado, o vinhoto é um resíduo que pode ser utilizado de maneira produtiva. Diversos processos podem ser empregados para simples tratamento ou para aproveitamento do vinhoto. Quanto à digestão anaeróbica, ela se enquadra perfeitamente nos processos de tratamento, tanto pela elevada redução de material orgânico alcançada, quanto pelo aproveitamento dos produtos, gerados: o metano no biogás e os nutrientes

N/P/K utilizados para a fertirrigação em vez do vinhoto “in natura”. O uso do vinhoto digerido tem a vantagem de mais fácil manuseio devido ao seu pH neutro e não “queima” as folhas da cana podendo ser utilizado em qualquer estágio de crescimento da planta.

3.1.2- Tratamento anaeróbio do vinhoto e sua disposição final

Até o final dos anos 70, quando a prática foi proibida, volumes crescente de vinhaça geralmente eram lançadas nos mananciais superficiais, principalmente os curso d’água das proximidades das usinas de açúcar e álcool. Efeitos decorrentes da prática são conhecidos há muito tempo. A carga orgânica causa proliferação de microrganismos que esgotam o oxigênio dissolvido na água, destruindo a flora e a fauna aquática e dificultando o aproveitamento dos mananciais contaminados como fonte de abastecimento de água potável (CORAZZA, 2000).

Em 1970 algumas normas foram criadas, tendo em vista o aumento substancial da produção de vinhoto e o seu lançamento em corpos aquáticos conforme apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Evolução da regulamentação da disposição do vinhoto.

Legislação	Atribuição
Portaria MINTER n°323 de 29/11/1978	Proíbe o lançamento (direto ou indireto) do vinhoto nos mananciais superficiais
Portaria MINTER n°158 de novembro de 1980	Estende a portaria anterior às demais águas residuárias e efluentes líquidos das destilarias, criando prazo e procedimentos legais para elaboração e implementação de projetos de sistemas de tratamento e/ou utilização do vinhoto.
Resolução CONAMA n°0002 de 05/06/1984	Determina a realização de estudos e apresentação de projetos de resolução contendo normas para controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana.
Lei n°6.134 de 02/06/1998, art. 5°, do Estado de São Paulo	Obrigatoriedade da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou quaisquer ampliações efetuadas na já existente.
Norma CETESB,	Estabelece os critérios e procedimentos para o armazenamento,

P4.231 de Dezembro de 2006.	transporte e aplicação do vinhoto gerada pela atividade sucroalcooleira no processamento de cana-de-açúcar, no solo do Estado de São Paulo.
-----------------------------	---

Fonte: Adaptado de CORAZZA, (2006).

No Brasil a portaria do Ministério do Interior nº323, de 29/11/1978, proibiu a partir da safra 1978/1979, o lançamento de vinhoto in natura nos mananciais superficiais, incorrendo em multas a usina que violasse essa proibição. Hoje, a mais recente norma que estabelece padrões para a disposição de efluentes seja doméstica ou industrial é a Resolução 430 do conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre a condição, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

Luksenberg citado por Viana (2006), lista as principais alternativas para diminuição do potencial poluidor do vinhoto, que são:

Tratamento Físico-químico – coagulação, floculação e sedimentação, podendo remover cerca de 50% das DQO.

Osmose reversa – o vinhoto é passada sob pressão por uma membrana. É um processo que tem alta demanda energética, mas que pode remover até 99% da DQO.

Evaporação e Incineração – um processo que permite o aproveitamento dos minerais presentes nas cinzas, e se coloca como sendo um processo economicamente viável.

Reciclagem industrial – o vinhoto é usado para diluir o melaço, podendo ser recirculado até 15 vezes, podendo diminuir o volume de vinhoto de 1 a 2 litros/litro de álcool.

Lagoas de estabilização – o resíduo pode ser estabilizado num período de 9 meses por processos fermentativos naturais. Esta alternativa tem como desvantagem que pode gerar metano que se desprende da fase líquida e pode constituir uma fonte de poluição do ar bastante séria.

Reatores anaeróbios – processo caracterizado pela degradação da matéria orgânica em ambiente sem presença de oxigênio, esse processo é vantajoso pelo aproveitamento do biogás gerado e a

Fertirrigação – o vinhoto in natura é reutilizado no canavial para reaproveitamento do nitrogênio, fósforo e potássio. Também nesta alternativa há desprendimento indesejável de metano para a atmosfera.

3.2 - Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo de tratamento biológico que ocorre na ausência de oxigênio livre, no qual diversas populações de bactérias convertem a matéria orgânica numa mistura de metano, dióxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio. Essa mistura é conhecida como biogás e pode ser utilizada como combustível devido às elevadas concentrações de metano, usualmente na faixa de 55% a 70%. A biodigestão anaeróbia é uma alternativa de aproveitamento do vinhoto, transformando a carga orgânica, em biogás, que é um combustível prontamente utilizado pela indústria de álcool (WILKIE *et al.*, 2000)

A degradação biológica de compostos orgânicos complexos ocorre em vários estágios bioquímicos consecutivos (reação em cadeia), cada qual realizado por diferentes grupos de microrganismos específicos. Vários produtos intermediários são continuamente gerados e imediatamente processados, havendo a necessidade dos vários estágios ocorrerem na mesma velocidade a fim de evitar distúrbio como acúmulo de ácidos, que pode resultar na falência do reator. Isso também pode ocorrer se não houver monitoramento de variáveis importantes para o controle da digestão anaeróbia com, por exemplo: temperatura, pH, nutrientes, taxa de carregamento orgânico e produção de metano por microrganismo (SIGUEIRA, 2008)

3.2.1 - Mecanismo da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos é realizada pelo contato do substrato com uma população de microrganismos, sendo desenvolvida em estágios sequenciais envolvendo processos metabólicos complexos, que dependem da atividade de, no mínimo, três grupos de microrganismos: as bactérias fermentativas (ou acidogênicas), as bactérias sintróficas (ou acetogênicas) e as arqueas metanogênicas.

As bactérias fermentativas acidogênicas convertem os compostos orgânicos complexos por processo de hidrólise e fermentação em compostos de menor peso molar principalmente ácidos orgânicos, hidrogênio e dióxido de carbono, já, as bactérias sintróficas acetogênicas atuam na fase intermediária convertendo os compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono e, por fim, os produtos da fase

intermediária são convertidos a metano e dióxido de carbono, pelas metanogênicas (CHERNICHARO, 2007).

Na Figura 3.2 podem-se distinguir as quatro etapas do processo global de conversão do material orgânico a metano, e os microrganismos envolvidos em cada etapa.

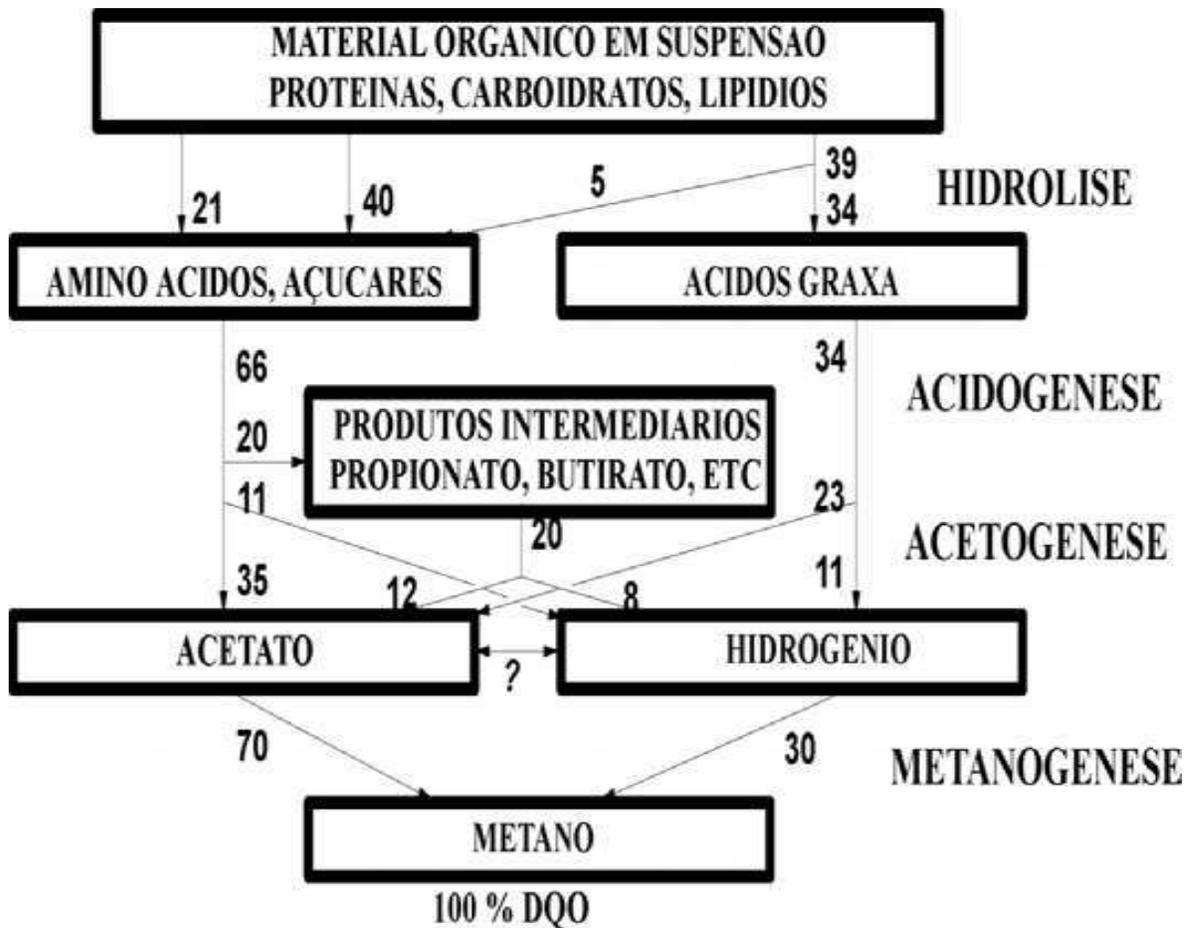


Figura 3.2 - Fases da digestão anaeróbia de macromoléculas complexas (os números referem-se a porcentagens, expressas como DQO).

Fonte: adaptado van Haandel e Lettinga (1994)

Hidrólise

A etapa de hidrólise é a conversão dos compostos complexos do material orgânico (polímeros) a compostos dissolvidos de baixo peso molecular, por exoenzimas, que são excretadas pelas bactérias fermentativas. As proteínas se degradam para formarem aminoácidos;

os carboidratos se transformam em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídios são convertidos em ácidos graxos de longa cadeia de carbono (C₁₅ a C₁₇) e glicerina (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

A temperatura junto a vários outros aspectos, em ambiente anaeróbico, pode favorecer para que a etapa de hidrólise de polímeros possa ocorrer de forma lenta afetando o grau e a taxa de hidrólise. Van Haandel & Lettinga (1994) relatam que a hidrólise de lipídios a 20 °C é prejudicada, sendo, observada taxa muito baixa de hidrólise. Nessas condições, a etapa de hidrólise é considerada como a etapa limitante para o processo de digestão anaeróbia. Neste contexto, Chernicharo (2007) descreve que os fatores que podem interferir na hidrólise de substratos orgânicos complexos são a temperatura do reator, o tempo de residência do substrato no reator, a composição do substrato (ex.: teores de lignina, carboidratos, proteínas e gorduras), o tamanho das partículas, o pH do meio, a concentração de NH₄⁺ e de produtos da hidrólise (ex.: ácidos orgânicos).

Acidogênese

A acidogênese é a etapa subsequente à hidrólise, na qual os compostos dissolvidos são absorvidos para o interior das células das bactérias fermentadoras, as quais via metabolismo fermentativo, fermentam os açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, e as excretam como compostos orgânicos mais simples, como, por exemplo, ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células. A fermentação é conduzida por algumas espécies de bactérias das quais a maioria são anaeróbias obrigatórias e, sua inibição ou baixa atuação é relacionada à natureza degradável do substrato (CHERNICHARO, 1997; 2007; VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Acetogênese

As bactérias acetogênicas são responsáveis pela conversão dos compostos orgânicos produzidos pelas bactérias intermediárias, como propionato e butirato, que são convertidos em substratos apropriados para as metanogênicas como acetato, hidrogênio e dióxido de carbono

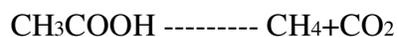
para a produção de metano. Conforme indicado na Figura 2.6 cerca de 70 % da DQO originalmente presente é convertida em ácido acético, enquanto o restante é convertido em hidrogênio (VAN HANDEL & LETTINGA, 1994).

Metanogênese

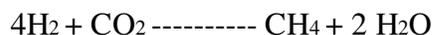
Por fim, temos a metanogênese que, pode ser uma etapa limitante para a conversão de compostos orgânicos em metano, porém, quando submetido a baixas temperaturas, a etapa limitante do processo é a hidrólise. As arqueias metanogênicas se caracterizam por assimilarem um limitado número de substratos, que compreendem o ácido acético, As metanogênicas se dividem em dois grupos principais as metanogênicas acetoclásticas e as metanogênicas hidrogenotróficas (CHERNICHARO, 2007).

As metanogênicas acetoclásticas que produzem metano a partir de acetato são responsáveis por cerca de 60 a 70 % da produção total de metano, enquanto as metanogênicas hidrogenotróficas são responsáveis por produzir metano a partir do hidrogênio e do gás carbônico, resultando em uma melhor liberação de energia. A seguir estar descrito as reações catabólicas:

a – metanogênicas acetoclásticas



b- metanogênicas hidrogenotróficas



Sulfetogênese

Essa fase ocorre quando na água residuária contém sulfato, que é reduzido a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato. Essas bactérias competem com as bactérias acetogênicas e metanogênicas pelos produtos da fermentação ácida, produzindo CO_2 e gás sulfídrico (H_2S), inibindo assim a produção de metano. Segundo Chernicharo (2007), a magnitude dessa competição bacteriana está relacionada a uma série de aspectos ambientais, particularmente o pH e a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$, da água residuária.

3.2.2 - Digestão anaeróbia em condições mesofílicas e termofílicas

Os resíduos líquidos de destilarias de álcool são descarregados em altas temperaturas a cerca de (90°C). Isto favorece o tratamento termofílico e requer o resfriamento a 60°C o que ocorre naturalmente durante a estocagem temporária do vinhoto (HARANDA *et al* 1996).

De acordo com Bitton (1994) citado por Viana (2006) as espécies termofílicas na faixa de 50 -75°C podem ser encontradas em águas termais como a arqueias anaeróbias *Methanothermusfervidus*, que se desenvolve em 63 – 97° C. A digestão termofílica ocorre em temperaturas de 50 -65°C, o que permite a utilização de carga maior que em condições mesofílicas 25-35°C, e a destruição de patógenos embora as arqueias metanogênicas sejam mais sensíveis a pequenas mudanças de temperatura.

As arqueias metanogênicas encontradas nos grânulos de lodo como as acetoclásticas têm temperaturas ótimas para *Methanosaeta* em 50°C a 58°C, e para *Methanosarcina* termofílicas tendem a perder drasticamente sua atividade ao redor de 65°C, quanto que as *Methanosaeta* termofílicas ainda mantêm sua atividade (VIANA, 2006).

3.2.3 - Fundamentos dos processos anaeróbios termofílicos

A eficiência da tecnologia de tratamento anaeróbio termofílico depende de fatores relacionados à microbiologia e bioquímica do sistema, da manutenção da estabilidade do processo e do uso de um inóculo capaz de se desenvolver sob altas temperaturas.

3.3 - Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB)

Conforme Cavalcanti, (2009) os reatores UASB são diferenciados com base em suas configurações, como, reatores UASB convencionais e reatores UASB tipo Y. A diferença básica entre as duas configurações está relacionada ao separador das fases sólida, líquida e gasosa. No reator convencional o separador está instalado internamente, enquanto no reator tipo Y o separador de fases é externo.

O reator UASB é constituído de três zonas; a primeira zona é chamada de zona de digestão, onde há a manta de lodo responsável pela digestão do substrato, o afluente é distribuído uniformemente pelo fundo do reator, com o intuito de garantir uma boa mistura e evitar o

surgimento de caminhos preferenciais. Seguindo a trajetória ascendente, o líquido atravessa a zona de digestão, local onde ocorre o contato intensivo da massa de lodo com o substrato e, onde ocorre o metabolismo do material orgânico pelos microrganismos anaeróbios que o converte em biogás (catabolismo) e lodo de excesso (anabolismo). Na zona de transição, que começa logo após a zona de digestão, estão os defletores, que têm a função de reter as partículas de lodo que são arrastadas pelas bolhas de biogás formadas na zona de digestão, evitando que essas bolhas possam gerar turbulência na zona de sedimentação. O líquido ascendente, passa pelas aberturas entre os separadores de fases, ocupando uma área acima do separador. A área acima do separador de fases (trifásico) é chamada de zona de sedimentação e, em determinada altura desta zona, a velocidade ascendente do líquido passa a ser menor que a velocidade de sedimentação, favorecendo que a partícula de lodo arrastada pelo líquido sedimente sobre a superfície inclinada do separador trifásico. Quando a massa de lodo acumulado sobre a superfície do separador for suficiente para vencer a força de atrito, estes deslizam, retornando novamente para a zona de digestão na parte inferior do reator. A zona de sedimentação no reator UASB favorece para que o efluente descarregado tenha baixos teores de sólidos sedimentáveis (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

As três zonas descritas anteriormente também fazem parte do reator UASB tipo Y, com diferença apenas na configuração, pois, o reator UASB tipo Y possui um braço com inclinação de 45° localizado logo após a zona de transição, que tem a finalidade de proporcionar uma zona de sedimentação dos sólidos que são arrastados junto ao efluente e, quando a massa de lodo depositado no braço do reator, for suficiente para vencer a força de atrito na superfície do braço, a inclinação do braço favorecerá para que os sólidos depositados retornem para a zona de digestão. O biogás produzido na zona de digestão é desprendido até atingir a interface líquido-gás, localizado abaixo do separador e, nesta fase, as bolhas se desprendem formando a fase gasosa. Os flocos de lodo que eventualmente estão aderidos às bolhas de biogás, podem chegar até esta interface, mas, com o desprendimento da bolha de biogás, os sólidos tendem a decantar para a zona de digestão (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

3.4 - Métodos avaliativos da qualidade do lodo de digestores UASB

3.4.1 - Atividade metanogênica específica

Segundo Aquino *et al.*, (2007), a atividade metanogênica específica (AME) pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de microrganismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás.

A determinação da capacidade do lodo anaeróbio em produzir metano é importante porque a remoção de material orgânico, ou seja, dos compostos reduzidos causadores da demanda química de oxigênio (DQO), da água residuária a ser tratada só ocorrerá de fato com a formação e desprendimento do metano, que por ser praticamente insolúvel em água, escapa facilmente da fase líquida.

O conhecimento da AME do lodo de determinado reator permite estabelecer, em última análise, a capacidade máxima de remoção de DQO da fase líquida, e por isso permite estimar a carga orgânica máxima que pode ser aplicada com minimização do risco de desbalanceamento do processo anaeróbio. Fazendo uma análise inversa, a AME permite determinar a massa mínima de lodo anaeróbio a ser mantida no reator para a remoção de determinada carga orgânica aplicada. Consequentemente o conhecimento da AME possibilitaria a adoção de procedimentos mais racionais para o descarte de lodo de sistemas anaeróbios, constituindo em um importante parâmetro para o controle operacional dos reatores anaeróbios. A partir de concentrações conhecidas de lodo (g SVT) e de substrato (g DQO), e sob condições pré-estabelecidas de incubação, verifica-se a produção de metano ao longo do teste (CHERNICHARO, 2007).

A concentração da DQO digerida na amostra para formar o metano medido, pode ser calculada a partir do volume de gás, sabendo-se que a digestão anaeróbia de 4 g de DQO resulta na produção de 1 g de metano, sendo $1 \text{ mol/L} = 16 \text{ mg CH}_4/\text{L} = 64 \text{ mg DQO/L}$. O teste da AME dá a massa de DQO que pode ser digerida pelo lodo por unidade de massa de lodo e por dia (g DQO.g SVT-1.dia-1).

O teste da AME ainda não tem uma padronização definida. Alguns protocolos para a determinação da AME já foram apresentados pela literatura, os quais adotaram diferentes procedimentos para incubação do lodo e quantificação do gás metano produzidos. Métodos mais

sofisticados para medição do gás com o uso de cromatográficos ou respirômetros, assim como, métodos mais simples com a medida volumétrica do gás são apresentados (SOUZA, 2011).

3.4.2 – Decaimento da Atividade Metanogênica do lodo

Em processos anaeróbios, as metanogênicas desempenham um papel essencial. No entanto, elas são sensíveis e susceptíveis as condições externa e as alterações ambientais, e por isso precisa de um controle mais rigoroso sobre as condições externas bem como os parâmetros operacionais. Além disso no decaimento do lodo anaeróbio há infecção viral e predação por organismos maiores. Condições ambientais adversas (tais como pH, substâncias tóxicas, temperatura, etc) também podem levar a morte celular e /ou decomposição independente de fome, o que também provoca uma diminuição da atividade bacteriana em lodos (HAO *et al.*, 2012).

Segundo Hao *et al* (2012), a determinação da taxa de decaimento das arquéias metanogênicas é de muito importancia em sistemas anaeróbios de tratamento. A diminuição da atividade bacteriana pode ser atribuída a decaimento (redução da atividade específica de bactérias ativas) e morte celular (redução na quantidade de bactérias ativas). O decaimento de atividade constitui uma parte total do processo de decaimento de até 60 e 80% (Hao *et al.*, 2009, 2010, b), o que significa que as bactérias que geralmente são consideradas "mortas" nos processos de decomposição podem ser ressuscitadas sob circunstâncias ambientais favoráveis. Em uma palavra, células mortas não pode ser reativadas e nem replicadas, enquanto as células inativadas podem ser reativadas; basta produzir novas enzimas para se restabelecer.

3.4.3 - Sedimentabilidade

O desempenho de reatores UASB depende de dois fatores primordiais, dentro dos reatores, ou seja, de uma biomassa adaptada, com elevada atividade microbiana e resistente a choques, e uma grande massa de lodo no seu interior, podendo ser favorecido pelo desenvolvimento de um agregado microbiano denso (grânulo). O tamanho dos grânulos é importante para a transferência metabólica, reduzindo a inibição dos micro-organismos e também pela capacidade do lodo em vencer a força de arraste imposta pela velocidade ascensional do líquido, e a turbulência causada pelas bolhas de gás subindo no interior do reator, portanto essa

característica física se dá o nome de sedimentabilidade do lodo (PONTES e CHERNICHARO, 2009).

Em sistemas de tratamento de águas residuárias o teste de sedimentabilidade do lodo é um dos parâmetros de extrema relevância, pois a partir de seu conhecimento podem ser tomadas várias decisões referentes à operação e a dimensionamento de sistemas de tratamento. Também o teste pode determinar a concentração e a massa de lodo que pode ser retida nesses sistemas e, portanto, a capacidade de tratamento e a eficiência de remoção do material orgânico. Ela também é útil porque determina a eficiência de retenção do lodo na parte superior e a concentração de lodo na parte inferior do reator.

A expressão de Vesilind, (1968) que relaciona a velocidade de sedimentação em zona de lodo com a concentração deste (Equação 3.1) é utilizada para caracterizar a sedimentabilidade:

$$v = v_0 \exp(-kX_t) \quad \text{Equação (3.1)}$$

Sendo:

- v : velocidade de sedimentação em zona;
- X_t : concentração de lodo (gSTS/L);
- v_0, k : constantes de sedimentabilidade .

A constante v_0 representa a velocidade de sedimentação da partícula do lodo sem a interferência das partículas que ao se aproximarem, dificultam a sedimentação. A constante k expressa à compressibilidade do lodo: um valor alto significa lodo pouco compressível, como lodo filamentosos, um valor baixo significa lodo bem compressível, como lodo granulado. Na prática se deseja um lodo com valor grande de v_0 e baixo k . Em muitos casos os valores de v_0 e k para lodos são correlacionados no sentido que um valor alto de v_0 normalmente é acompanhado por um valor baixo de k .

White (1975) propôs um método experimental para determinação dessas constantes, mediante observações do deslocamento com o tempo da interface lodo/sobrenadante em um tubo transparente. Van Haandel e Marais (1999) melhoraram o método, usando vários tubos simultâneos com concentrações de lodo diferentes em cada tubo, como mostra a Figura 3.3. As constantes são determinadas colocando-se em um diagrama de escala semi-logarítmica (base-e) a

velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo. A declividade da reta dá o valor da constante k . A constante v_o pode ser encontrada como a intersecção da reta com o eixo das ordenadas.

Leitão (2004) propôs um método que consiste em se colocar em um tubo o lodo a ser investigado (concentração e massa inicialmente conhecidas), recirculando-se o efluente clarificado pela parte inferior do tubo como indicado na Figura 3.3. Aplicando-se taxas diferentes de recirculação, obtêm-se velocidades ascensionais diferentes. O lodo se expandirá de tal modo que a sua velocidade de sedimentação se igualará à velocidade ascensional do líquido.

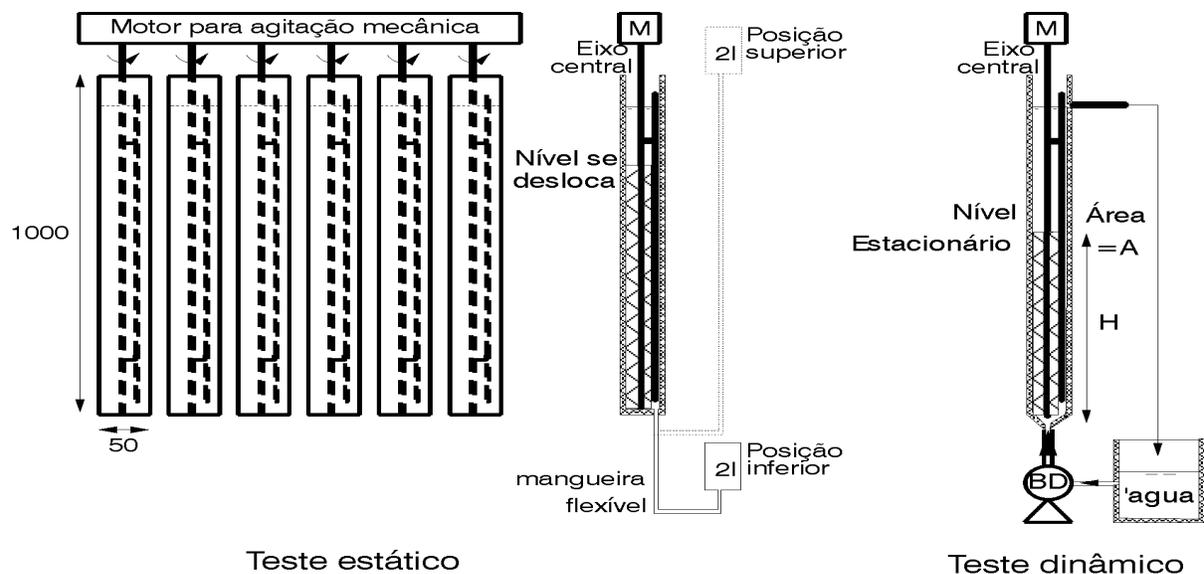


Figura 3.3: Representação do princípio dos testes de sedimentabilidade: estático (Van Haandel e Marais 1999) e dinâmico (Leitão 2004).

Ferreira, (2011) ressalta-se que em reatores UASB se procura manter uma velocidade ascendente suficiente para expandir a camada de lodo e facilitar o contato entre o material orgânico afluyente e o lodo. Essa velocidade ascendente geralmente é da ordem de 1 m.h^{-1} . Para manter o lodo no digester UASB a velocidade de sedimentação do lodo deve ser igual ou maior que a velocidade ascendente do líquido e isto colocam para determinados valores das constantes de sedimentabilidade, um valor máximo à concentração de lodo.

Tabela 3.2: Valores das constantes para diferentes características de sedimentabilidade e concentração máxima para uma velocidade ascendente do líquido de 1m/h.

Característica Parâmetro	Excelente	Muito Boa	Boa	Razoável	Sofrível	Péssimo
v_o (m.h ⁻¹)	17-25	15-17	8-12	6-8	5-6	2-4
K (L.g ⁻¹)	0,02	0,05	0,10	0,2	0,50	0,70
X_t (max) (gSTS.L ⁻¹)	100	55	23	10	3,3	1,6

Fonte: No prole, Van Haandel, (2010).

3.5 - Arquéias metanogênicas

As arqueias metanogênicas são consideradas um subgrupo do domínio *Archaea*, compreendendo quatro classes: *Methanobacteria*, *Methanococci*, *Methanopyri* e *Methanomicrobia* com suas respectivas ordens: *Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanopyrales*, *Methanomicrobiales* e *Methanosarcinales*, sendo as duas últimas pertencentes à classe *Methanomicrobia* (ABREU, 2007). As espécies de arqueias metanogênicas mais conhecidas e estudadas estão amplamente distribuídas em ambientes anóxicos naturais, como sedimentos aquáticos e profundos, pântanos, trato digestivo de ruminantes, animais endotérmicos e alguns insetos, digestores anaeróbios de tratamento de resíduos e de efluentes e aterros sanitários (VAZOLLER *et al.*, 1999; YU *et al.*, 2005;).

De acordo com o tipo de substrato para o crescimento e formação de metano, as arqueias metanogênicas podem ser classificadas, conforme mostrado na Tabela 3.3, em três grupos fisiológicos: metanogênicas metilotróficas, que utilizam compostos metilados como metilaminas, metanol e metanotiol; metanogênicas hidrogenotróficas (maioria das espécies), que utilizam o gás carbônico e o hidrogênio, formiato ou alguns álcoois; metanogênicas acetotróficas ou acetoclásticas, que utilizam acetato (VICK, 2010).

Tabela 3.3 – Vias metabólicas da metanogênese e arqueias associadas

Via metabólica	Ordem	Reação
Acetoclástica	<i>Methanosarcinales</i> (<i>Methanosaeta</i> , <i>Methanosarcina</i>)	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
Hidrogenotrófica	<i>Methanosarcinales</i> (<i>Methanosarcina</i>) <i>Methanobacteriales</i> <i>Methanococcales</i> <i>Methanomicrobiales</i> <i>Hidrogenotrófica</i> <i>Methanopyrales</i>	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Metilotrófica	<i>Methanosarcinales</i> (<i>Methanosarcina</i>)	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$

Fonte: Adaptado de Carpentier *et al.* (2006)

As principais vias de produção de CH_4 , como também as ordens de metanogênicas envolvidas no processo metabólico. Dentre as ordens existentes, apenas a *Methanosarcinales* engloba as únicas duas famílias responsáveis pela produção de metano via Acetoclástica: a família *Methanosaetaceae* (que possui um único gênero, *Methanosaeta*) e *Methanosarcinaceae*. A ordem *Methanosarcinaceae* (nesse caso representada pelo gênero *Methanosarcina*), pode utilizar diferentes vias de produção de metano, enquanto *Methanosaeta* sp. produz metano apenas por via acetoclástica (CARPENTIER *et al.*, 2006).

3.5.1 Características cinéticas dos gêneros *Methanosaeta* e *Methanosarcina* e sua influência sobre desempenho de digestores anaeróbios

Muitos pesquisadores se dedicaram à derivação de expressões com o objetivo de descrever o metabolismo bacteriano. De acordo com Van Haandel e Lettinga (1994), muitas dessas expressões foram baseadas no modelo clássico de Monod desenvolvido em 1948, para avaliar o crescimento bacteriano da fermentação alcoólica de açúcares. Na Equação 3.2 se apresenta o resultado dos estudos de Monod, onde o crescimento bacteriano é proporcional à taxa de utilização do substrato, como também, é proporcional à concentração de microrganismos e depende da concentração do substrato no meio (VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994).

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = Y\left(\frac{dx}{dt}\right) = \mu_m X = \mu_m \frac{XS}{(kS+S)} \quad \text{Equação (3.2)}$$

Onde:

dX/dt : Taxa de geração de microrganismos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$);

X: Concentração de microrganismos ($\text{mgSVS}\cdot\text{L}^{-1}$);

S: Concentração de substrato ($\text{mgDQO}\cdot\text{L}^{-1}$);

μ : Taxa de crescimento específico (d^{-1});

μ_m : Taxa máxima de crescimento específico (d^{-1});

K_S : Constante de meia saturação de Monod ou concentração de saturação é definida como a concentração do substrato para a qual $\mu_x = \mu_{\text{máx}} / 2$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

c: Crescimento bacteriano;

u : Utilização do material.

Nesse contexto, a taxa máxima de crescimento específico (μ_m) e o valor da constante de meia saturação de Monod (K_S) indicam sobre a velocidade de degradação do consórcio microbiano sobre um determinado substrato, bem como sua afinidade a esse. Na Figura 3.4 são apresentadas as curvas de crescimento específico em função da concentração de substrato, para as arqueias metanogênicas dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanosaeta*.

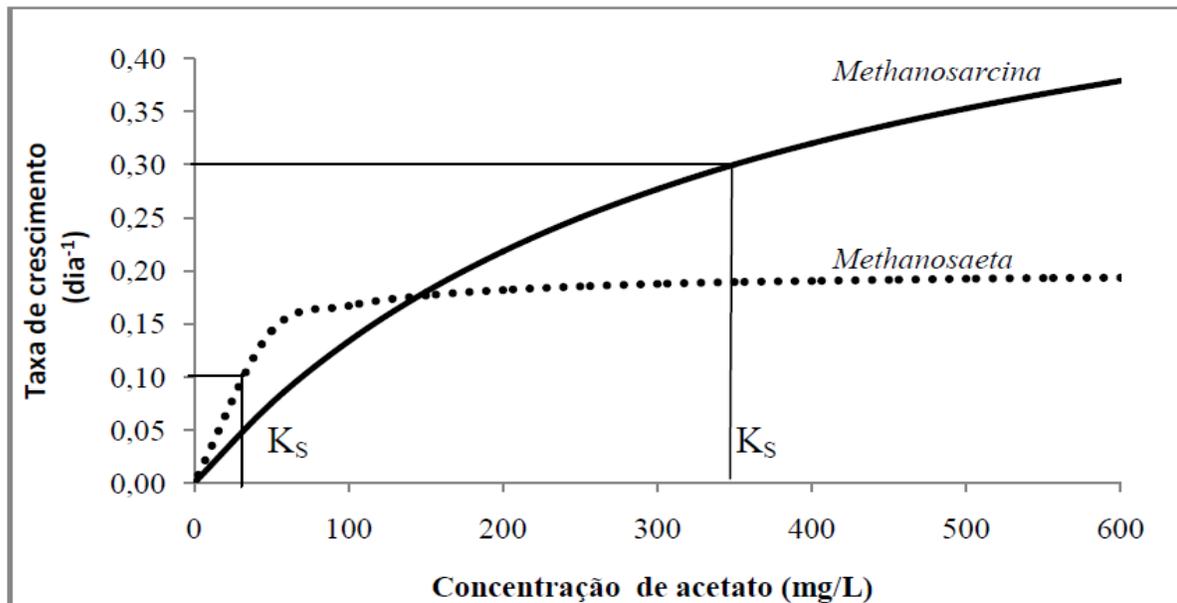


Figura 3.4: Representação gráfica da taxa de crescimento específico em função da concentração de substrato para as metanogênicas dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanosaeta*.

Fonte: (YU *et al.*, 2005)

A Figura 3.4 apresenta os valores numéricos das constantes para o comportamento de sistemas biológicos. Arquéias metanogênicas pertencentes ao gênero *Methanosaeta* costumam prevalecer em digestores anaeróbios operados em baixas concentrações de acetato. No entanto é conhecida também a taxa de crescimento relativamente baixa desse grupo de metanogênicas (μ_m de 0,2 d⁻¹, YU *et al.*, 2005), impossibilitando, na maioria das vezes, a operação de reatores com elevadas cargas orgânicas.

Na literatura espécies pertencentes ao gênero *Methanosarcina* são conhecidas por sua robustez no que se refere à degradação de substratos concentrados, pois apresentam elevadas taxas de crescimento (tempo de duplicação de 1 a 1,2 dias), como também são resistentes a mudanças bruscas de pH da ordem de 0,8 a 1,0 unidades, causadas por sobrecarga orgânica, em comparação às *Methanosaeta* que possuem tempo de duplicação da ordem de 3,2 a 6 dias e tendem a ser afetadas por choques de pH da ordem de 0,5 unidades (DEMIREL & SCHERER, 2008; YU *et al.*, 2005, CHEN *et al.*, 2008). O gênero *Methanosarcina* pode usar tanto via acetotrófica como hidrogenotrófica para produzir metano, porém possui baixa afinidade por acetato, levando os digestores anaeróbios a apresentarem baixa eficiência de remoção matéria orgânicos, quando as espécies pertencentes esse gênero são predominantes.

As bactérias metanogênicas com maior velocidade de crescimento pertencem ao gênero *Methanosarcina*, por possuir uma capacidade metabólica bem maior e por terem afinidade pelo substrato relativamente mais baixa que as do gênero *Methanosaeta* e não devem ser selecionadas quando se trabalha com baixas concentrações de substrato, e em sistemas de tratamento anaeróbio as bactérias *Methanosaeta* geralmente são mais abundantes.

3.6 - Desenvolvimentos de lodo anaeróbio termofílico a partir de inóculo mesofílico

No caso de indisponibilidade de inóculo anaeróbio termofílico para partida de um reator, há possibilidade de desenvolver uma população termófila a partir de lodo anaeróbio mesofílico. Muitos estudos enfocaram estratégia para viabilizar a mudança de temperatura operacional de um reator e desenvolver a população microbiana capaz de crescer em temperaturas mais altas.

Van Lier (1993) citou que o *start-up* de sistemas termofílicos pode ser realizado com todo tipos de material (como dejetos de bovinos, composto, lodo granular mesofílico, lodo de estação

de tratamento anaeróbio de esgoto, etc.) que possua razoável atividade de lodo a temperatura mesofílica, pois, com o aumento da temperatura, a população mesofílica é gradualmente substituída por microrganismos termofílicos. Segundo estudos do autor com lodo anaeróbio granular incubado a 45°C, 55°C e 65°C, um salto de temperatura produziu diminuição brusca da eficiência, especialmente na degradação de proprionato, que resultou em coeficiente de decaimento celular de microrganismos metanogênicos.

Quando um inóculo mesofílico é usado para gerar lodo termofílico; é necessário que além de ótima atividade metanogênica, o inóculo apresente em ampla diversidade microbiana, fundamentalmente para garantir a possibilidade de se encontrar microrganismos termófilos ou termotolerantes. No processo de partida, segundo estudos do autor a metanogênica termofílica deve começar após 7 a 15 dias, dependendo do aumento de temperatura e das características de inóculo. Quanto maior o salto de temperatura maior será o tempo para se recuperar a produção de metano, provavelmente devido à baixa quantidade de microrganismos termofílicos com capacidade de crescimento em temperatura mais amena que colonizam o lodo mesofílicos. Segundo resultados do autor, maior atenção deve ser dada a degradação de proprionato, que é o ácido volátil mais difícil de ser degradado em condições termofílicas, pois o incremento rápido da carga orgânica implica o aumento das concentrações desse ácido (VAN LIER, 1993).

As espécies termofílicas são claramente diferentes das mesofílicas, o que significa que ocorre a mudança da população com o aumento da temperatura. Vários microrganismos metanogênicos desaparecem enquanto outros começam a aumentar sua população como metanogênicos *Methanobrevibacter asboriphilus* e *Methanobacterium thermoautotrophicum* (VAN LIER *et al.*, 1992)

3.7 - Vantagens e inconvenientes do tratamento anaeróbio termofílicas

Como principais vantagens da digestão anaeróbia termofílica acima de 50°C estão à possibilidade da utilização de cargas orgânicas maiores que em condições mesofílicas e a destruição de patógenos. Van Lier (1993) citado por Viana (2006) cita outros aspectos positivos do tratamento termofílico como:

- Em sistemas de mistura completa, foi verificado que a digestão anaeróbia termofílica apresentou velocidade de crescimento de microrganismos importantes de 2 a 3 vezes

superiores que a de 30 °C, o que implica em maiores atividade específicas e reatores menores e / ou curtos tempos de retenção hidráulica ou tempo de ciclo.

- Redução da demanda de alcalinidade devido à menor solubilidade de CO₂ a temperatura elevada, que permite maior abstração da acidez da fase líquida
- Maior atividade específica de conversão do substrato em reatores de alta velocidade com elevado tempo de retenção de biomassa que pode ser atribuída às maiores necessidades energéticas para manutenção dos microrganismos envolvidos.
- Elevado grau de eliminação de patógenos, geralmente os mesófilos, o que é de grande importância quando o lodo digerido ou efluente é empregado como fertilizante;
- Melhor capacidade de secagem ou deságue do lodo anaeróbio gerado;
- Baixa viscosidade do líquido que aumenta o grau de mistura e a sedimentabilidade das partículas formadas.

Como inconveniente, o autor cita a necessidade de elevado os requerimentos energéticos para aquecimento do reator, caso afluente a ser tratado não seja gerado em elevada temperatura. No caso específico de vinhoto este não seria problema, já que o afluente é gerado a 90 °C. O incremento dos níveis de ácidos graxos voláteis e o possível aumento de toxicidade de compostos como NH₃ podem ser outro problema advindos do processo termofílico.

3.8 - Aplicabilidade do tratamento anaeróbio do vinhoto

O tratamento biológico anaeróbio em condições termofílicas de águas residuárias como o vinhoto vem sendo relatado em alguns trabalhos, como os realizado na Usina São Martino no estado de São Paulo, mas esta pesquisa sofreu sérios problemas operacionais de adaptação do inóculo e monitoramento do reator. Sousa *et al* (1992) obtiveram apenas 50 dias de operação em 240 dias de experimento, sendo que 120 dias foram desprendidos apenas na adaptação do inóculo. Faz-se ainda necessária uma melhor investigação desta adaptação do inóculo e de condições operacionais mais adequadas a esta água residuária complexa.

A fim de avaliar a eficiência do processo termofílico (55°C) no tratamento anaeróbio do vinhoto, Viana (2006) monitorou um reator UASB com volume de 10,5 L, durante 200 dias de operação, submetido ao aumento progressivo de carga orgânica. O reator foi inoculado com 3,5 L

de lodo biológico mesofílico, contendo 50 gSSV/L proveniente de um reator UASB usado no tratamento de águas residuárias de um abatedouro de aves. Após um período de 55 dias de adaptação do lodo a COV ainda apresentava valores inferiores a 2 kgDQO/m³.dia, chegando ao máximo de 6,5 kgDQO/m³.dia. A falta de sucesso do reator foi atribuída a problemas operacionais ocasionados principalmente pelo o acúmulo de AGVs.

Harada (1996), monitorou um reator UASB de 140 L em temperatura termofílica de 55°C, durante 430 dias, tratando vinhoto de cana-de-açúcar. O reator foi inoculado com 87 L de lodo termofílico com uma concentração de 12 gSSV/L, proveniente de um digestor instalado na mesma usina onde foi coletado o vinhoto usado na pesquisa. Foi possível aumentar a carga gradativamente de 2,4 a 28 kgDQO/m³.dia, após 160 dias de operação, havendo a necessidade de baixar a COV para 19 kgDQO/m³.dia nos dias subsequentes devido à deterioração da remoção do material orgânico. O reator apresentou eficiência de remoção de DQO relativamente baixa variando de 37 a 67% e remoção de DBO de 80%. Os baixos valores relativos à remoção de DQO foram atribuídos à possível baixa biodegradabilidade do vinhoto usado no experimento.

Fernández *et al.* (2001) desenvolveram dois experimentos com reatores anaeróbios de leite fluidizados usando como meio suporte carvão ativado e zeólitas naturais a fim de obter altas taxas de remoção de matéria orgânica e manter as concentrações de sulfeto e amônia em variações permissíveis. Os reatores foram operados durante 120 dias alcançando taxas de carregamento orgânico de 10 kgDQO/m³.d com redução de DQO acima de 70% e uma produção de metano de 2 l/d. Ambos meios suportes usados no RALF mostraram bons resultados no tratamento do vinhoto.

Costa (2012) na sua pesquisa estratégia operacional para maximizar a produção de metano em reatores UASB tendo como substrato vinhoto. O autor trabalhou com reatores em temperatura mesofílica convencional operado com alta eficiência de remoção de DQO e outros sobrecarregados, operado com baixa eficiência de remoção DQO. A COV máxima alcançada para o reator convencional foi de 35 gDQO/L.dia e sua eficiência de 80% e para o reator sobrecarregado manteve uma COV de 45 gDQO/L.d e uma eficiência de 65%.

Deste modo com base nesses resultados o autor atribuiu que a sobrecarga orgânica em reatores UASB pode ser considerada importante técnica para predominância de microrganismos com elevadas taxa de produção de metano, assim sendo relevante, quando se trata de efluentes concentrados como vinhoto, onde a valorização do material orgânico pela produção de metano e

posteriormente energia através de biogás é o objetivo principal do processo. Siqueira (2008) estudou a degradação anaeróbia do vinhoto em reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) em temperatura mesofílica (35°C), monitorado durante 255 dias. O reator de volume de 4,19 L, tendo como meio de suporte partículas de poliestireno, foi inoculado com lodo granular de reator UASB tratando águas residuárias de um abatedouro de aves. O reator trabalhou com TDH de 24 h, alcançando uma COV máxima de 26,19 kgDQO/m³.dia, sendo alimentado com uma DQO afluyente de 20 g/l e eficiência correspondente de 51 % de remoção, sendo que a eficiência máxima observada foi de 70% quando o reator recebeu taxas de carregamento orgânico de 19,87 kgDQO/m³.dia. Foi observada uma produtividade de biogás de 5 L/Lreator.dia.

Damiano (2005) avaliou o desempenho de um reator anaeróbio de leito fluidizado na degradação do vinhoto de cana-de-açúcar sob condições mesofílicas. Inicialmente, ensaios cinéticos em regime de bateladas foram realizados, com vinhaças diluídas em diferentes concentrações, apresentando reduções de DQO, que variaram com o tempo de retenção hidráulica, de 67 a 81% e a velocidades de reação ocorrida foi considerada como sendo de ordem zero, com valor médio da constante de reação de 10,4 mg/L.h. O reator anaeróbio, de 770 cm³ e operado com tempo de TDH de 24 horas, foi inoculado com lodo proveniente de água residuária de abatedouro de aves e preenchido com partículas de poliestireno, após teste com diferentes meios suportes (poliamida, poliestireno e nylon) que apresentaram boa adesão microbiana. O reator foi operado durante 122 dias, com valores de DQO, do vinhoto diluída, variando de 1.009 mg/L a 15.874 mg/L e TCO aplicada variando de 1,0 a 15,9 kg/m³.d, apresentando eficiências médias de redução de DQO de 51% a 70 % para valores de TCO removidas de 0,5 a 7,9 kg/m³.d. O pH manteve-se estável, entre 6,5 e 8,5, durante todo experimento. A boa adesão microbiana nas partículas de poliestireno foi encontrada através das análises de microscopia eletrônica de varredura em todas as fases do reator.

Além de reatores de manta de lodo de fluxo ascendente, vários pesquisadores se detiveram em avaliar o desempenho de outras configurações de reatores anaeróbios, no âmbito do tratamento do vinhoto, entre eles Ribas (2006) comparou os resultados obtidos em um reator anaeróbio contendo biomassa imobilizada com espuma de poliuretano operado em batelada seqüencial (ASBBR) em escala de bancada com volume de 7,2 L, tratando vinhoto de cana-de-açúcar, sob temperatura mesofílica (35°C) e termofílica (55°C). Em temperatura termofílica o reator foi alimentado com vinhoto afluyente variando de 0,3 a 1,0 gDQO/L, durante os 50 dias de adaptação da biomassa. A COV máxima alcançada pelo reator foi de 5,7 kg/m³.dia e 46% de eficiência de remoção de DQO. Entretanto em temperatura mesofílica o reator apresentou estabilidade operacional em COV máxima de 36 kg/m³.dia, com 79% de remoção.

Fernández *et al.* (2007) estudaram a real evidencia da zeólita como meio suporte em reatores anaeróbios de leito fluidizado tratando vinhaça de cana sob condições mesofílicas, isto é, reator 1 com diâmetro das partículas entre 0,25 e 0,50 mm e reator 2 com diâmetro entre 0,50 e 0,80 mm. Através de MEV, as excelentes características da biomassa fixa ao suporte, em ambos os reatores, variou entre 40 a 45 gSV/L. Eficiências de redução de DQO tão altas quanto 90% foram alcançada para COVs de até 20 kgDQO/L.d. Os níveis de AV foram sempre menores que os limites sugeridos para falência do digestor. O coeficiente de produção de metano foi de 0,29 ICH₄/gDQO consumida e foi virtualmente independente da CO aplicada. Descobriu-se através da técnica de hibridização que a *Metanosaeta* e *Methanosarcina* foram os microrganismos anaeróbios predominantes que colonizaram as zeólitas, observando um número reduzido de bactérias redutoras de sulfato. Os resultados obtidos para ambos os reatores foram muito similares, mostrando que o tamanho das partículas não influencia significativamente a comunidade microbiana imobilizada na zeólita.

3.9 - Considerações Finais

A partir da revisão de literatura sobre diversos estudos a respeito do tratamento anaeróbio do vinhoto em reator UASB, observa-se que essa já é uma técnica bastante difundida na prática tendo em vista a possibilidade do aproveitamento energético do biogás gerado. Portanto vislumbrou-se neste trabalho, avaliar a capacidade de produção de metano em sistemas UASB tratando vinhoto sob diferentes condições operacionais, e que favorecessem o desenvolvimento

de um consórcio de microrganismos com maior capacidade de degradação do substrato, avaliada através da capacidade específica do lodo em produzir metano.

Outro ponto a ser considerado, é que os processos anaeróbios são amplamente utilizados em condições de temperatura mesofílica, mas o uso da tecnologia anaeróbia sob condições termofílicas no tratamento de águas residuárias ainda não está totalmente esclarecido o que dificulta o aprofundamento no tema.

CAPÍTULO - 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1- Introdução

Os procedimentos experimentais adotados em cada fase do trabalho estão descritos neste capítulo, bem como toda metodologia empregada e parâmetros operacionais adotados no intuito de estabelecer qual a taxa máxima de produção de metano que pode ser obtido em reatores UASB sob diferentes condições operacionais. Esta taxa_máxima, juntamente com os custos de investimento e operacional do digestor anaeróbio determina o custo de produção do metano ou de produtos dele gerado, e portanto a viabilidade econômica do tratamento anaeróbio de vinhoto.

O experimento foi realizado na área pertencente à Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA), na cidade de Campina Grande – PB, na região nordeste do Brasil, onde estão localizados a Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) e o Laboratório do grupo de pesquisa do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) da Universidade Federal de Campina Grande.

4.2 – Descrição e operação dos reatores UASB

4.2.1 – Reatores em temperatura constante de 37°C (mesofílicos)

Na pesquisa foram operados 4 reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) de fluxo ascendente do tipo Y em escala piloto, trabalhando em fluxo contínuo e submetidos sob diferentes parâmetros operacionais sendo 2 em temperatura de 37°C e outros 2 foram mantidos em temperaturas de 54°C. Dois reatores UASB (R_1 e R_2) tratando vinhoto eram operados sob temperatura de 37 °C (mesofílicos), durante um período de 180 dias. O reator R_1 recebia uma Carga Orgânica Volumétrica (COV) de 50 % acima da sua capacidade de tratamento, mantido sempre em sobrecarga e em baixa eficiência de remoção de DQO, enquanto o reator R_2 do tipo

convencional recebia uma Carga Orgânica Volumétrica (COV) de acordo com a sua capacidade de tratamento, procurando-se manter uma alta eficiência de remoção de DQO. Vale ressaltar que a capacidade de tratamento era estimada a partir da massa de lodo nos reatores e da atividade do lodo, e verificada pela eficiência de tratamento. Observou-se que reatores operados de acordo com sua capacidade de tratamento tinham uma eficiência de remoção de material orgânico de cerca de 90 %. Assim no decorrer da operação dos reatores, aumentava-se a carga aplicada no reator operando a capacidade plena quando a eficiência de remoção era 90 % ou mais. No reator com sobrecarga este critério era aumento de carga quando o reator exibia uma eficiência de mais que 70 %. Desta maneira no reator R₁ era mantida uma sobrecarga de aproximadamente 50 % em termos da carga orgânica aplicada

4.2.2 – Reatores em temperatura constante de 54°C (termofílico)

Os reatores UASB (R₃ e R₄) eram mantidos em temperatura controlada de 54°C e foram operados durante um período de 180 dias. A metodologia operacional imposta aos reatores seguiu a mesma estratégia operacional imposta aos reatores em temperatura constante de 37°C. No reator R₃ foi mantido sempre em sobrecarga de 50 % acima da sua capacidade de tratamento, e em baixa eficiência de remoção de DQO, e o reator R₄, do tipo convencional que foi operado procurando-se manter uma alta eficiência de remoção de DQO. E os respectivos limites inferiores e superiores adotados, pertinente à remoção de DQO, foram os mesmos estabelecidos para os reatores em temperatura ambiente.

4.3 – Concepção do sistema

A construção, instalação e operação do sistema, foi realizada no laboratório do PROSAB, pertencente à Universidade Federal de Campina Grande – PB. O sistema foi composto de quatro reatores UASB operados em escala de laboratório, trabalhando em fluxo contínuo e vazão controlada por bombas dosadoras, todos com a mesma configuração durante o período de Janeiro a Julho de 2012. Na Figura 4.1 é apresentada uma representação esquemática do sistema de tratamento de vinhoto que foi operado durante a investigação experimental. A Figura 4.2 mostra

esquemáticamente os reatores que se usou na investigação, e na Figura 4.3 é apresentada uma fotografia dos reatores monitorados na pesquisa.

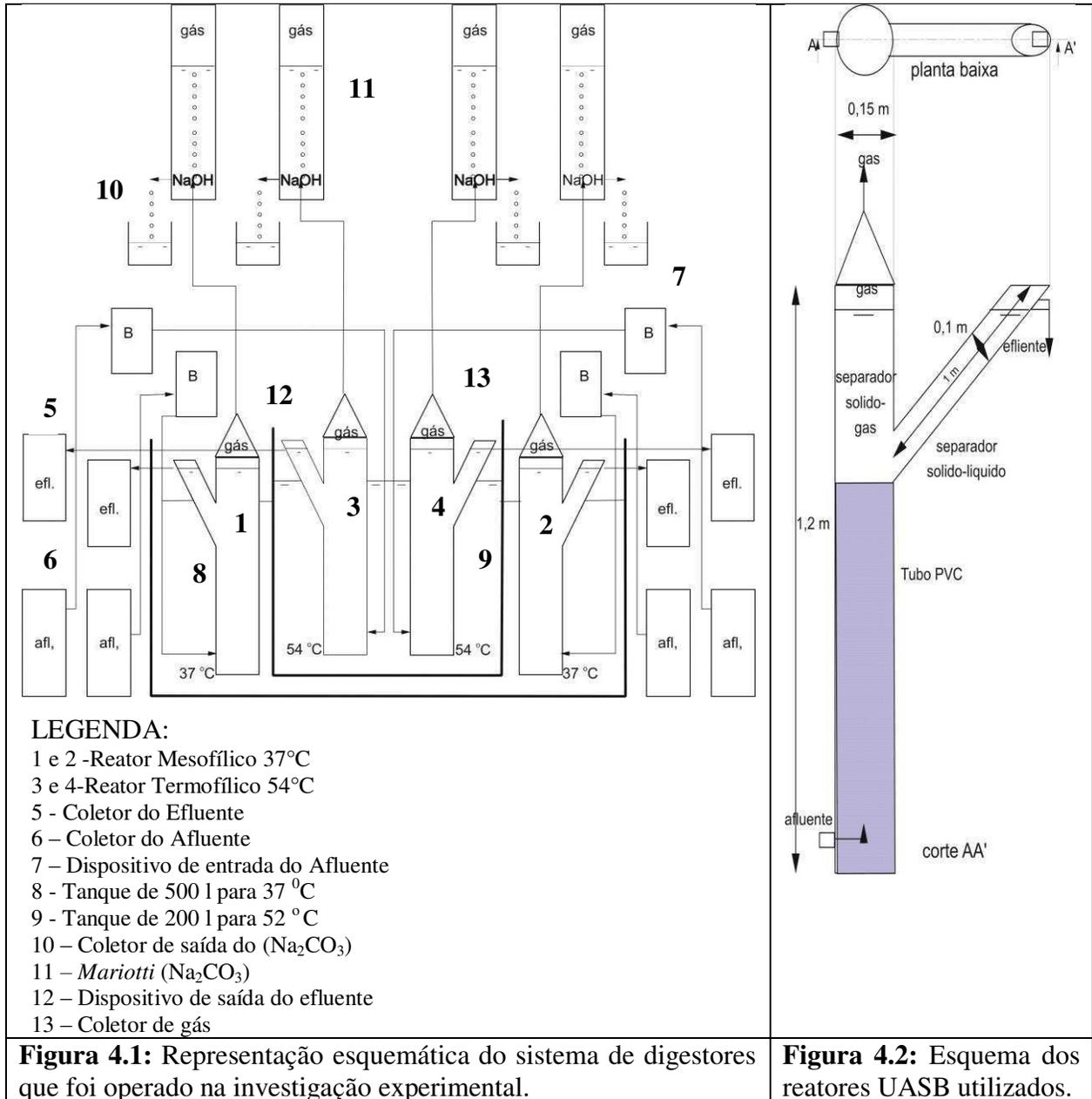




Figura 4.3: Fotografia do sistema monitorado: (1,2,3 e 4) respectivos reatores UASB R1, R2, R3 e R4, (5) *Mariotti* com Na_2CO_3 3%, (6) Caixa de armazenamento do recirculado (Efluentes), (7) caixas de armazenamento do vinhoto afluente, (8,9,10 e 11) baldes de coleta e armazenamento do efluente.

Todos os reatores UASB possuem a mesma configuração, cujas características principais estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dimensões dos Reatores UASB-Y

Reatores UASB	R1, R2, R3 e R4
Altura (m)	1,2
Ø corpo (m)	0,150
Ø Braço (m)	0,100
Área (m ²)	0,0176
Volume (L)	23

Os reatores foram fabricados a partir de tubos PVC, e constituídos de um corpo cilíndrico (parte vertical), e um braço, também cilíndrico, formando um ângulo de 45°(parte inclinada). O ponto onde o braço era conectado ao reator UASB distava 0,90 metros da sua base inferior.

Na extremidade livre do braço situa-se o ponto de descarga do efluente. Uma mangueira plástica conduz o efluente para os tanques de descarte e alimentação. Nesses reatores podem ser distinguidas três zonas: zona de digestão (na base do reator parte vertical), zona de separação gás-sólido e gás-líquido (parte vertical), e zona de sedimentação e descarte do efluente, zona de separação sólido-líquido (parte inclinada). Devido a essa configuração são denominados reatores UASB-Y. O dispositivo de alimentação de cada reator é composto de um funil posicionado acima do topo do reator e acoplada por um tubo em PVC à base inferior dos reatores UASB-Y. Esta configuração dos reatores foi usada porque em pesquisas anteriores ficou demonstrado que esta dá uma capacidade de retenção de lodo bem maior que os reatores UASB convencionais. O ponto de descarga do lodo, utilizado sempre quando era preciso ser feita a caracterização do lodo, situava-se ao lado do ponto de entrada do afluente, possuía também um registro em PVC, com curva e $\frac{3}{4}$ “diâmetro. Para a coleta do biogás foram instalados, no topo do corpo do reator, um funil de plástico invertido com diâmetro da base de 150 mm. O biogás coletado fluía por uma mangueira plástica conectada ao medidor de gás do tipo frasco *Mariotti*. O medidor de gás era em tubo PVC com diâmetro igual a 150 mm. Nas partes superior e inferior do medidor foram colocados caps de igual diâmetro.

O medidor *Mariotti* continha solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 3%, para absorver o gás carbônico (CO_2) contido no biogás, possibilitando a medição apenas do gás metano. O volume de metano acumulado no frasco *Mariotti* expulsava a solução básica por uma torneira na parte inferior do *Mariotti* para um balde, Sendo o volume expulso da solução pesado. O peso do volume de solução expulsa correspondia, ao volume de metano produzido no reator UASB. O frasco *Mariotti* possuía três dispositivos de entrada e saída: dois na base do frasco o primeiro para entrada de biogás, e o segundo na mesma altura que o primeiro para a saída da solução alcalina. O terceiro dispositivo ficava no topo do frasco e era aberto para expulsar o biogás enquanto se introduzia solução alcalina, sendo que durante esta operação a entrada de gás fica fechada. .

4.4 – Vinhoto

Para a alimentação dos reatores UASB-Y foram utilizados vinhoto proveniente da Usina de Triunfo, localizada no município de Areia no estado da Paraíba. O transporte do vinhoto foi feito através de carro-pipa com capacidade para 7.000 litros até o local do experimento.

4.4.1 – Alimentação

No local do experimento, o vinhoto era armazenado em um tanque com capacidade para 5.000 litros conforme a Figura 4.6. Diariamente o vinhoto era bombeado para outros reservatórios com capacidade para 310 litros, denominadas de reservatório de alimentação (RA) para alimentação dos reatores.

Alimentação dos reatores era realizada por meio de bombas dosadoras do tipo diafragma. Durante o uso do vinhoto a sua concentração diminuiu gradualmente de uma concentração inicial de 30 gDQO/l para 20 gDQO/l. O vinhoto com menos que 20 gDQO/l era descartada e substituído por uma batelada nova.

A alimentação dos reatores era realizada diariamente e os volumes de vinhoto a ser utilizado eram determinados de acordo com a carga de DQO a ser aplicada nos reatores. Contudo o vinhoto “*in natura*” era misturado com efluente (recirculado). Esta recirculação era aplicada para manter uma carga hidráulica e velocidade ascendente constante de 50 l/d e 0,1 m/h respectivamente. É importante salientar que o único insumo que se adicionou ao vinhoto era alcalinizante na forma de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Este alcalinizante era adicionado em quantidade tal que o pH no reator girava perto de 7,0, considerado o valor ideal para a digestão anaeróbia.

4.5 – Caracterização e inoculação dos Reatores R₁, R₂, R₃ e R₄.

Os reatores mesofílicos R₁ e R₂ (37 °C) e termofílicos R₃ e R₄ (54 °C) foram inoculados com lodo granular, proveniente de uma cervejaria que tinha uma atividade metanogênica específica de (0,89 mgDQO/mgSVS/d). Deste o inóculo adicionou-se 10L com uma concentração STV de 43,18 g/L nos quatros reatores, tendo, portanto uma capacidade teórica de $0,89 \cdot 43 \cdot 10 =$

384 gDQO/d para todos eles. Para criar um lodo termofílico iniciou-se a operação como lodo mesofílico nos reatores R3 e R4, sendo que sua temperatura foi aumentada gradualmente num ritmo de 1°C em cada dois dias até atingir uma temperatura de 54°C. A partir deste momento a temperatura permaneceu constante até o fim da investigação experimental e variou-se a carga aplicada de acordo com a capacidade de tratamento observada pela eficiência do tratamento.

Os reatores R₂ e R₄ foram inicialmente operados com uma carga orgânica volumétrica (COV) de 8 kgDQO/m³/d (184 gDQO/d nos 23 l do reator) e o reator R₁ e R₃ a uma carga orgânica volumétrica (COV) de 12 kgDQO/m³/d (276 gDQO/d nos 23 L do reator). Os reatores continuavam sendo operados durante seis meses e sempre quando possível aumentava-se a carga aplicada de acordo com os critérios previamente estabelecidos.

Inicialmente os reatores R₃ e R₄ eram operados com as mesmas cargas que as dos reatores R₁ e R₂ respectivamente. Ao decorrer da pesquisa aumentou-se gradualmente a carga de acordo com os critérios preestabelecidos.

Na tabela 4.2 estão apresentadas as características dos lodos inoculados em cada reator. As quantidades e as características do lodo inoculados em cada reator foram distintas, visto que os reatores mesofílicos e termofílicos foram inoculados com massa de lodo e concentrações de STV/L iguais para todos eles, conforme ilustrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.2: Características do lodo inoculado em cada fase de tratamento

Dia do Inóculo	Descrição	Reatores	ST (g/L)	STV (g/L)	AME (gDQO/gSVT)
23/01/2012	Temperatura constante de 37°C	R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄	61,24	43,18	0,89

Tabela 4.3: Determinação do volume e massa de lodo inoculado nos reatores no início da operação

Reatores	Volume	Massa de lodo (gSTV)
R₁, R₂, R₃ e R₄	10	431,8

4.6 – Análises Físico-químicas

As análises físico-químicas do monitoramento dos reatores foram realizadas para se ter uma avaliação da resposta dos mesmos às condições operacionais impostas. Essa avaliação foi feita através de análises de laboratório baseadas nas metodologias descritas no “Standard methods for the examination of water and wastewater”. 21ª Edição (APHA, 2005). A exceção foi à determinação da alcalinidade e dos ácidos graxos voláteis, que seguiram o método de Kapp (1984). As análises das variáveis, assim como todos os ensaios com o lodo e vinhoto, foram realizadas no Laboratório do PROSAB. Na Tabela 4.4 estão descritas as variáveis físico-químicas analisadas e seus respectivos métodos analíticos.

Tabela 4.4 - Parâmetros que serão analisados no monitoramento dos reatores UASB-Y

Parâmetros	Métodos	Referências
pH	Potenciométrico	APHA <i>et al</i> (2005)
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	Potenciométrico	Kapp (1984)
Alcalinidade Bicarbonato (mgCaCO ₃ /L)	Potenciométrico	Kapp (1984)
Alcalinidade Graxos Voláteis (mgCaCO ₃ /L)	Potenciométrico	Kapp (1984)
Alcalinidade Ácidos Voláteis (mgCaCO ₃ /L)	Potenciométrico	Kapp (1984)
DQO (gO ₂ /L)	Refluxação Fechada	APHA <i>et al</i> (2005)
Sólidos Totais (g/L)	Gravimétrico	APHA <i>et al</i> (2005)
Sólidos Voláteis (g/L)	Gravimétrico	APHA <i>et al</i> (2005)
Sólidos Fixos (g/L)	Gravimétrico	APHA <i>et al</i> (2005)

4.7 – Caracterizações da biomassa

A caracterização da biomassa foi efetuada a partir de teste que possibilitavam observar a evolução dos lodos contidos nos reatores, principalmente no que se refere à capacidade máxima de um grupo de microrganismos medida como Sólidos Totais Voláteis (STV), em produzir metano, através de teste de Atividade Metanogênica Específica (AME). Periodicamente o conteúdo do reator era removido do reator e depois de misturado uma alíquota de lodo era retiradas dos quatros reatores e submetidas a testes, sendo retornado o restante para os reatores. ,

Os testes aos quais as amostras dos lodos eram submetidos objetivavam analisar tanto a evolução de cada lodo, como fazer uma comparação das características do lodo dos reatores submetidos a parâmetros operacionais distintos. Além da AME, a sedimentabilidade e a produção específica de lodo foram avaliadas. No fim da investigação determinou-se ainda o decaimento de lodo com o tempo quando é mantido a temperatura ambiental (25°C) sem alimentação com vinhoto ou outro substrato.

4.7.1 - Atividade metanogênica específica – AME

Para realização dos testes de atividade metanogênica específica (AME) do lodo produzido nos quatro reatores, tanto no início, no decorrer e no final da fase experimental do sistema. A AME foi avaliada basicamente pelo procedimento convencional descrito por Chernicharo (2007) com algumas modificações. A produção de metano gerado foi estimada através da medição direta da solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃ a 3%).

Na realização do teste de AME, foi utilizado o vinhoto como substrato em vez do acetato. A razão disso foi que a atividade obtida com vinhoto era bem maior (em torno do dobro) da atividade com acetato. Possivelmente isto se deva a presença de arqueias hidrogenotróficas no lodo que não puderam atuar quando o substrato adicionado foi acetato. De toda maneira a produção máxima com o mesmo substrato que aquele introduzido nos reatores é o parâmetro mais indicado para avaliar a atividade do lodo nos reatores sob condições operacionais normais. Ressalva que para efetivação dos testes de atividade metanogênica específica (AME) foram realizadas na mesma temperatura dos reatores: 37 °C para R₁ e R₂ e 54 °C para reatores R₃ e R₄.

Para determinação da AME utilizou-se a Equação 4.1.

$$AME = (dV/dt) * 2,52 \text{ g DQO/l CH}_4 / \text{SVT} \quad (4.1)$$

Onde:

AME: Atividade Metanogênica Específica (mgDQO_{CH₄}/ mgSVT.dia)

dV/dt: taxa máxima de produção de CH₄

SVT: Massa de Sólidos Voláteis Totais Incubados (g)

A sequencia dos procedimentos adotados para estimativa da AME pode ser resumida como se segue:

- 1) Estabelecer a massa de DQO a ser incubada para gerar um volume de metano que permita uma boa medição da vazão, mesmo quando a velocidade de geração é baixa;
- 2) Definir o tempo que se deseja para que a digestão anaeróbia se desenvolva completando a degradação da DQO incubada;
- 3) Estimar a atividade do lodo a partir de teste anterior ou outra informação;
- 4) Estabelecer a massa de lodo a ser incubada a partir da massa de DQO incubada e o tempo que se deseja para a digestão ser completa;
- 5) Incubar em garrafas sorológicas (frasco de reação) a massa de DQO e de lodo pré-estabelecidas, além de nutrientes, solução tampão e água para completar o volume útil do frasco, tampar os frascos de reação e incubar em temperatura controlada (para esse caso, os frascos foram mantidos em temperatura de 37°C e 54°C).
- 6) Medir a produção de metano com frequência suficiente para traçar a relação da produção em função do tempo e poder estabelecer a produção máxima
- 7) em seguida determinar a DQO correspondente à produção de metano através dos procedimentos descritos na seção 4.7;
- 8) Calcular a taxa de degradação do substrato (r_s) a partir da taxa de produção de metano sabendo que $1 \text{ mgDQO} = 1/4 \text{ mgCH}_4$;
- 9) Calcular a AME como a razão entre a taxa de utilização de substrato e a concentração de sólidos voláteis.

4.7.2 - Sedimentabilidade

No período de operação dos quatro reatores R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , foram realizados testes de sedimentabilidade do lodo contido nos reatores. Para o teste de sedimentabilidade utilizou-se o método dinâmico proposto por Leitão (2004) que consiste em tomar certa quantidade de lodo com uma concentração em termo de SST/L, colocar um tubo transparente de área conhecida e aplicar uma determinada vazão e para cada um, o que resulta numa correspondente velocidade

ascensional do líquido. Para cada velocidade, observa-se uma expansão do lodo até que sua velocidade de sedimentação se iguale à velocidade ascensional do líquido.

A velocidade ascensional é dada pela Equação 4.4.

$$v = Q/A \quad (4.4)$$

onde :

Q: vazão da bomba (m³/h)

A: Área do cilindro (m²)

No teste são determinadas as constantes k e v_o propostas por Vesilind (1968), conforme a equação 4.5.

A expressão de Vesilind, (1968) que relaciona a velocidade de sedimentação em zona de lodo com a concentração que é utilizada para caracterizar a sedimentabilidade:

$$v = v_o \exp(-kX_t) \quad (4.5)$$

Sendo:

v : velocidade de sedimentação em zona;

X_t : concentração de lodo (gSTS/L);

v_o, k : constantes de sedimentabilidade .

A concentração calculada pela Equação (4.6) é dada pela razão entre a massa de lodo colocado no cilindro (MX_t) e o volume de lodo que é dado pelo produto da área A e a altura H da interface lodo-sobrenadante:

$$X_t = MX_t/(HA) \quad (4.6)$$

Para determinação das constantes k e v_0 plota-se num gráfico em escala semi-log a velocidade de sedimentação em função da concentração. Velocidade na escala logarítmica e a concentração na escala linear. Traça-se uma linha de tendência para melhor ajuste dos pontos. A declividade da reta dá o valor da constante k . A constante v_0 é encontrada pela interseção da reta como eixo das ordenadas.

Para realização dos testes de sedimentabilidade dos lodos dos reatores utilizados no experimento, foi utilizado um tubo de acrílico diâmetro de 8 cm e altura 130 cm. O tubo dispunha de fita métrica no seu exterior para medição das alturas de expansão do lodo, correspondentes a cada velocidade ascensional imposta. A vazão de recirculação do líquido na realização do teste foi feito por uma bomba dosadora do tipo diafragma, conforme a Figura 4. No decorrer do teste foi anotada a vazão e a altura correspondente e com o auxílio de uma planilha Excel foram determinadas as constantes de sedimentação do lodo.

4.8 - Determinação do decaimento da atividade do lodo

No final do experimento foi realizado quizenalmente no período de julho a dezembro de 2012, o teste de decaimento de lodo nos reatores mesofílicos R₁ e R₂, no qual, determinou-se a atividade metanogênica específica dos lodos, depois de serem armazenados a por diferentes períodos sem alimentação de substrato e a temperatura ambiental (≈ 25 °C). O objetivo destes testes foi de avaliar eventual perda de atividade de lodo durante a entressafra se o reator não é operado. A produção de metano gerado foi estimada através da medição direta da solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃ a 3%).

Na realização do teste de decaimento do lodo, foi utilizada uma pequena alíquota de lodo triturado dos reatores R1 e R2, e como substrato foi usado o vinhoto. Ressalva-se que o procedimento utilizado no teste de decaimento foi realizado conforme o teste da AME.

4.9 - Produção de lodo

O crescimento do lodo no interior dos quatro reatores foi medido a cada 10 dias, a partir da quantificação do lodo no interior dos reatores e deles expulso ao longo do período de operação dos reatores, admitindo que todo lodo produzido era expulso dos reatores. Durante a investigação

experimental foi determinada a massa de lodo nos reatores da seguinte maneira: o conteúdo do reator era descarregado em recipientes de 50 l e permitiu-se a sedimentação do lodo. Determinou-se o volume dos sólidos sedimentados.

4.10 - Produção de metano

A produção de metano nos reatores foi medida utilizando *Mariotti* contendo carbonato de sódio 3%; através de uma mangueira de silicone os *Mariotti* eram ligados aos dispositivos de coleta do biogás dos reatores, com isso o volume de carbonato de sódio (Na_2CO_3) expulso correspondia à produção de metano nos reatores. Foi usado o mesmo princípio para os quatro reatores. As medições eram feitas durante 1 hora. Para determinação do metano produzido nos *Mariotti* levou-se em consideração que o volume de (Na_2CO_3) expulso do mesmo corresponderia ao volume de CH_4 , produzido. Daí a massa de metano produzido foi calculada com base na lei Universal dos Gases, onde 1 mol de qualquer gás a uma temperatura de 0°C (273°K) e pressão de 1 atm, ocupa um volume de 22,4 litros. O volume de CH_4 , de acordo com a temperatura, pode ser calculado de acordo com a lei de Gay-Lussac, como segue a equação 4.7.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow V_2 = \frac{V_1 * T_2}{T_1} \quad (4.7)$$

Onde:

V = Volume (L)

T= Temperatura (K)

Neste caso sabendo que 1 mol de metano corresponde a 16g, calcula-se a produção de CH_4 como segue:

$$\text{Massa de CH}_4 = (V_{\text{NaOH}}/V_2) * 16 \quad (4.8)$$

A DQO digerida corresponde ao metano produzido nos *Mariotti* foi estimada considerando que 1 g de CH_4 corresponde a 4g DQO digerida, então, para a produção de cada mol de CH_4 é necessária a digestão de 64g de DQO.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a fase operacionais referentes às diferentes etapas de monitoramento dos reatores UASB principalmente no que se refere ao comportamento dos reatores dos mesmos quando submetidos ao aumento progressivo da carga orgânica com respeito à eficiência de remoção do material orgânico. Também houve controle operacional dos reatores avaliando parâmetros de estabilidade, tais como, pH, Alcalinidade Total (AT), Alcalinidade Bicarbonato (AB), e Ácidos Graxos Voláteis (AGV).

Serão apresentados os resultados sobre a caracterização do lodo produzido nos reatores, através de teste de atividade metanogênica específica (AME), sedimentabilidade e massa de STV presente em todos os reatores, determinar o decaimento da atividade do lodo com o tempo, quando é mantido a temperatura ambiental (25 °C) sem alimentação com vinhoto. Por fim, foi feita uma comparação dos resultados obtidos para cada reator a fim de avaliar a capacidade de produção de metano em sistemas tratando vinhoto sob diferentes condições operacionais.

5.2 - Desempenhos dos reatores mesofílicos e termofílicos

5.2.1- Consideração dos sistemas

Os reatores mesofílicos R₁ e R₂ e termofílicos R₃ e R₄, foram monitorados durante um período de 180 dias tendo início da operação dia 23 de Janeiro 2012, como já mencionado no capítulo anterior. O lodo granular inoculado nos quatros reatores foi proveniente de uma cervejaria, apresentando concentrações de 43,18 gSVT/L e volume de 10 litros de lodo para os respectivos reatores. O lodo inoculado foi submetido a teste de AME iniciando uma AME de 0,89 gDQO/gSTV.d).

No início da fase de adaptação da biomassa mesofílica as condições termofílicas os quatro reatores estavam sendo operados concomitantemente à temperatura de 37°C, já que o inóculo utilizado era proveniente de uma cervejaria. Então foi necessário um tempo de adaptação 15 dias a fim de permitir o desenvolvimento de uma comunidade microbiana capaz de produzir metano em alta quantidade, nos quais, esses microrganismos estavam associados em grânulos.

Depois os reatores foram operados de acordo com critérios diferenciados previamente. Houve uma necessidade de diluir o vinhoto, porém dificilmente se obtinha, na preparação do substrato, uma concentração de DQO exatamente como pretendido, sendo necessário um ajuste diário para a correspondente Carga Orgânica Volumétrica COV pré-estabelecida. A razão da diluição do vinhoto era que não se desejava uma velocidade ascensional muito baixa porque isso poderia levar a uma agregação dos grânulos que potencialmente poderia prejudicar o contato entre a massa de microrganismo e o material orgânico.

5.2.2- Comportamento dos reatores e eficiência de remoção de DQO em função da COV

Com o intuito de desenvolver uma biomassa diferenciada no que se refere à degradação da matéria orgânica, e conseqüentemente, na produção de metano, os reatores de manta de lodo denominado R₁, R₂, R₃ e R₄, foram submetidos a crescentes taxas de carga orgânicas, procurando manter no R₁ e R₃ uma estratégia operacional de sobrecarga, para criar um ambiente favorável à predominância de um consórcio de microrganismos mais robusto no que se refere à produção de metano, notadamente metanogênicas do gênero *Methanosarcina*. No R₂ e R₄ procurou-se manter uma elevada eficiência de remoção de DQO, como convencionalmente opera-se reatores anaeróbios, criando um ambiente favorável para metanogênicas do gênero *Methanosaeta*.

A carga aplicada inicial foi determinada com base na AME. Como se aplicou nos quatro reatores uma massa de lodo volátil igual para todos eles de $10 \times 43,13 = 431,3$ gSTV, e tendo determinado a AME em 0,89 gDQO/gSTV/d estimou-se a carga máxima que podia ser digerida em 384 gDQO/d nos quatro reatores. Desse modo o reator R₂ e R₄ foi inicialmente operado a uma carga orgânica volumétrica (COV) de 8 kgDQO/m³/d (184 gDQO/d nos 23 l do reator) e o reator R₁ e R₃ a uma carga orgânica volumétrica (COV) de 12 kgDQO/m³/d (276 gDQO/d nos 23 L do reator), constatando uma eficiência de remoção, avaliadas após nove dias de operação para reatores termofílicos R₁ e R₃ de 84,62 e 85,71% respectivamente, e para os mesofílicos R₂ e R₄

de 90,48 e 92,86%. A elevada eficiência dos reatores em relação a AME, e a massa de STV inicialmente presente nos reatores, se explica que o lodo tinha uma atividade muito boa e já estava adaptado ao substrato vinhoto, como também às condições operacionais. Quando se constatou que a carga inicial era baixa para a capacidade de degradação da biomassa existente, iniciou-se um gradual aumento da carga.

Na Figura 5.1 estão correlacionadas a cargas orgânicas volumétricas aplicadas ao reator R_1 , bem como a eficiência de remoção de DQO em função do tempo no decorrer de toda fase de operação. Como pode ser visto, embora o reator tenha sido mantido sob altas taxas de carregamento orgânico, e com temperatura constante de 37°C , foi possível manter uma eficiência na faixa de 60 a 70 % durante todo o período de operação de acordo com o preceito que a carga aplicada devia ser em torno de 50 % maior que a capacidade de digestão do reator. O reator iniciou a operação com uma COV de 12 gDQO/L.d, e uma AME do lodo elevada e houve a necessidade de aumentar a carga quase semanalmente para manter a eficiência de remoção de DQO na faixa desejada. No fim do período de operação, o reator atingiu valores de COV máxima de 70 gDQO/L.d, apresentando eficiência de 75% de remoção, ou seja uma digestão de mais que 50 kgDQO/m³/d. Este é um valor excepcionalmente elevado para um reator UASB, mesmo levando em consideração que se trata de um reator com suas condições operacionais cuidadosamente controladas.

O mesmo pode ser observado no R_2 mantido convencionalmente, como apresenta na Figura 5.2, o reator foi inicialmente operado com uma COV de 8 gDQO/L.d, e no período de operação teve sua carga aumentada gradativamente conforme a sua eficiência de remoção de DQO e a temperatura constante de 37°C . No fim da operação o reator atingiu a uma COV máxima de 47 gDQO/L.d e uma eficiência de 85,71%, ou seja uma carga digerida de 40 kg DQO/m³/d .

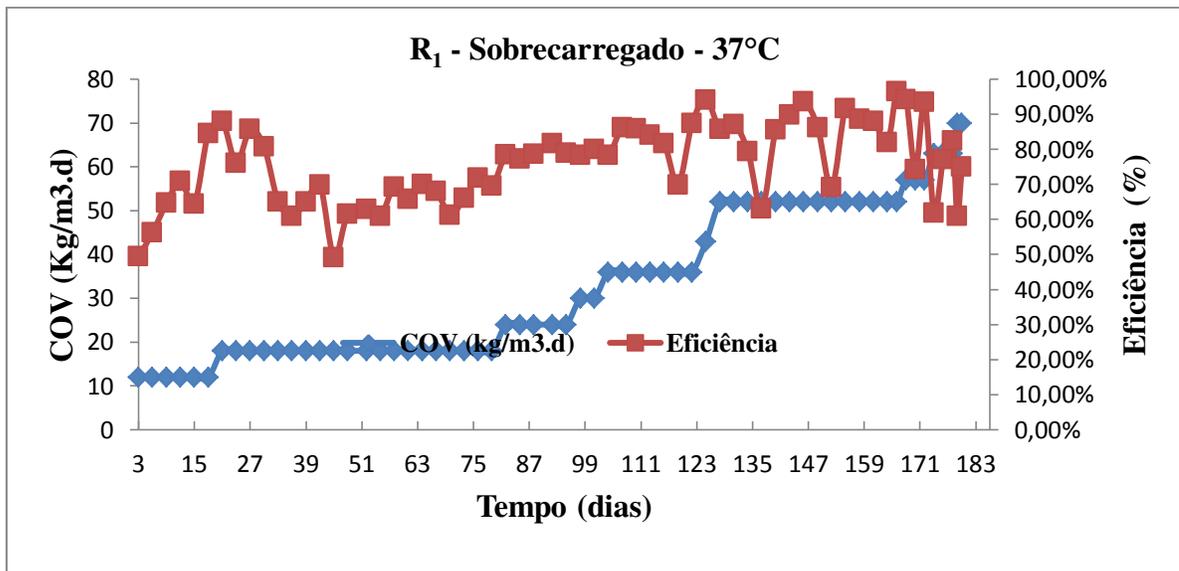


Figura 5.1: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R₁ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica

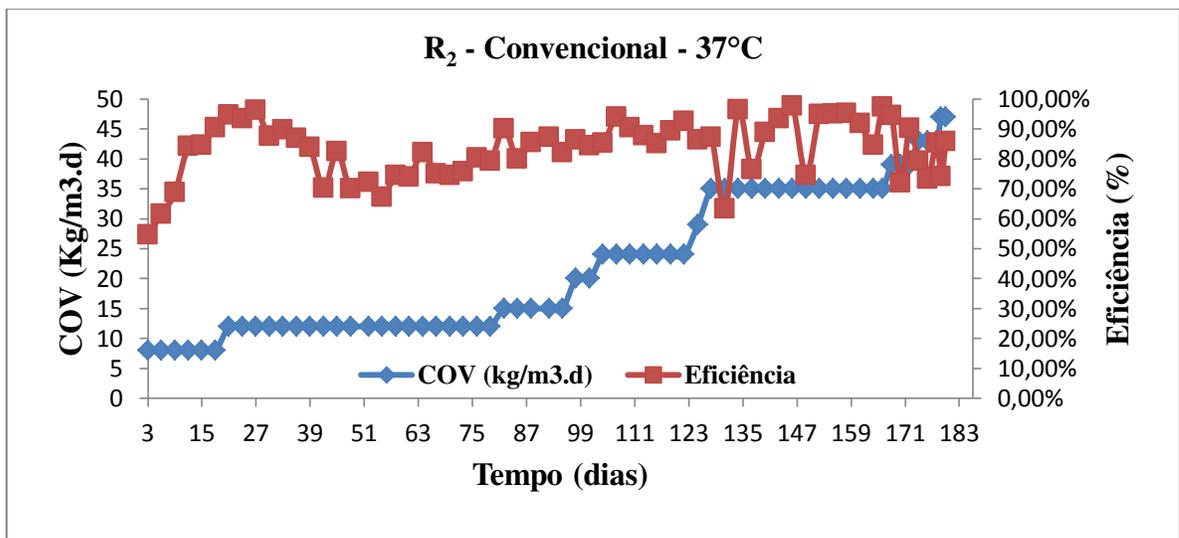


Figura 5.2: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R₂ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica

Nas Figuras 5.3 e 5.4, estão ilustrados o comportamento do reator termofílicos R₃ e R₄, em termos de eficiência de remoção de matéria orgânica e da COV aplicada em função do tempo de operação. A temperatura foi aumentada gradualmente de 37 para 54 °C durante o período inicial de 30 dias. Logo no início da operação foi aplicada uma COV de 12 gDQO/L.dia, para R₃, sobrecarregado e R₄ de plena carga de 8 gDQO/L.dia, no período de operação a COV's foi

aumentada gradativamente conforme as suas eficiências. Mas nos 130º dia de operação, o qual no R₃ obteve uma COV máxima de 36 gDQO/L.d e uma eficiência de remoção de 56,67%, e no R₄ de 24 gDQO/L.dia e eficiência de 52% houve uma queda brusca nas eficiências de remoção de DQO caída para 27 e 22% para R₃ e R₄ respectivamente no dia 135. Aparentemente as metanogênicas foram mais afetadas que as bactérias de fermentação ácida e como consequência a houve acumulação de 'AGV, chegando a um pico máximo para o R₃ e R₄ de 6 gCaCO₃/L de AGV. Ao mesmo tempo o pH e alcalinidade diminuíram no sistema. Uma possível explicação desta repentina diminuição da carga digerida pode ser que houve bastante presença de proteínas no vinhoto derivado de fermento não eficientemente separado do vinho antes de destilar, quando o vinhoto com as proteínas era introduzido no reator a temperatura elevada de 54°C faz com que a proteína pode ter coagulado, aglutinando e envolvendo os grânulos como uma capa protetora causando um intumescimento na estrutura externa dos grânulos, dificultando o transporte do substrato para a massa de microrganismos.

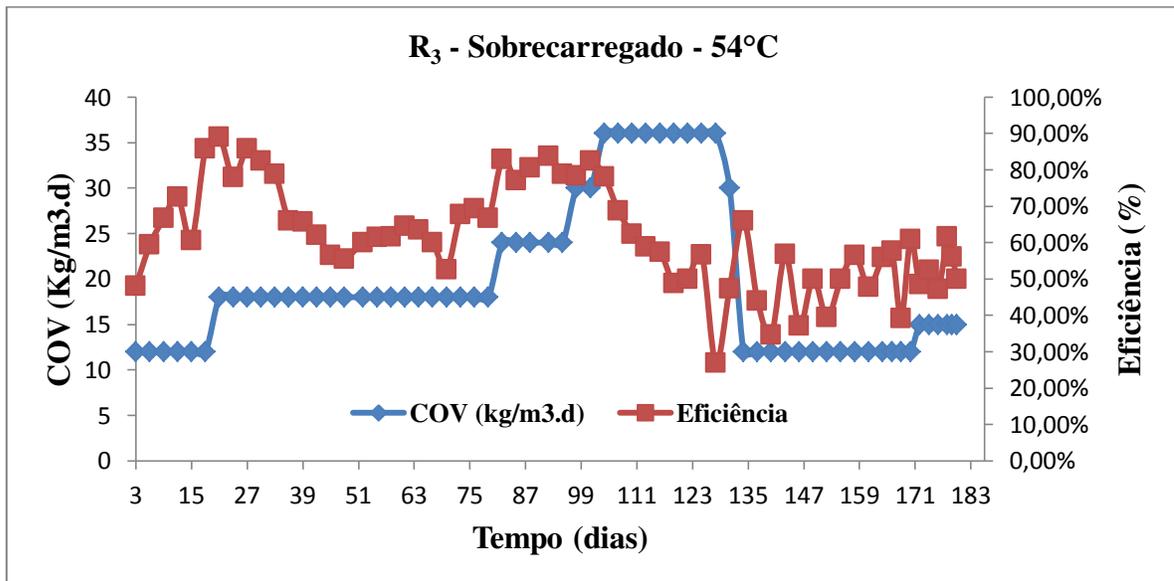


Figura 5.3: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R3 e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica

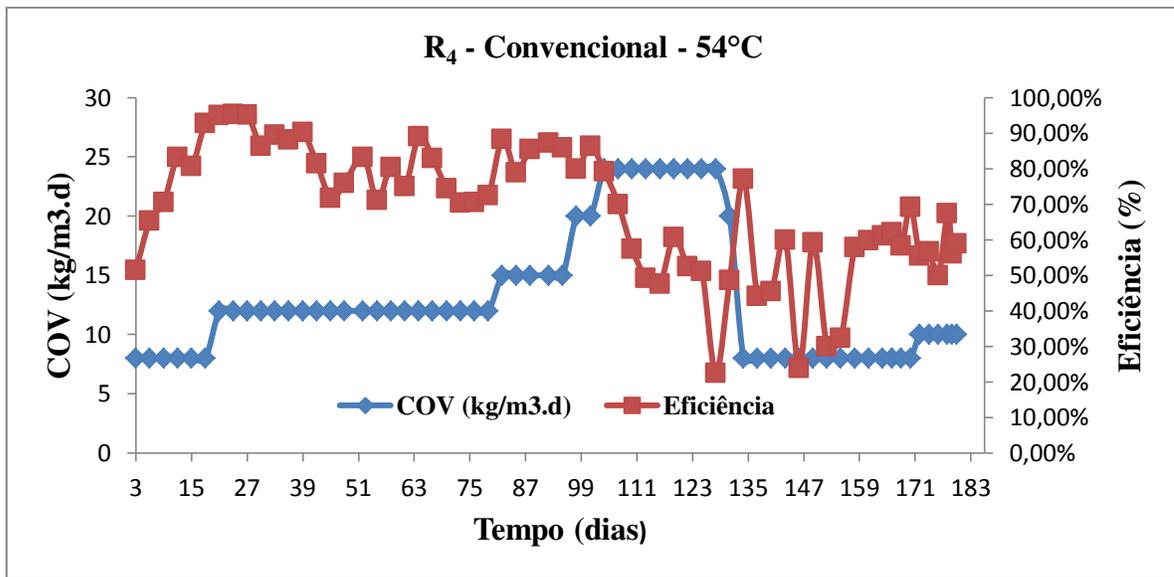


Figura 5.4: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R₄ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica

Como a metanogênese era provavelmente o processo de velocidade limitante esta dificuldade no transporte levou a um aumento na concentração de ácidos orgânicos inibindo ainda mais a atividade metanogênica no processo da digestão anaeróbia do vinhoto,

As providencias tomadas para melhorar o desempenho dos reatores era diminuir a carga aplicada e depois só recircular o efluente, mas estas medidas não surtiram o efeito desejado, a solução para evitar um colapso total do sistema de tratamento foi uma forte diminuição para níveis mais baixos de COV para 12 gDQO/L.dia e 8 gDQO/L.dia e a partir desse procedimento se obteve recuperação parcial dos sistemas.

Numa investigação experimental recente Costa (2012) pesquisou uma estratégia operacional para maximizar a produção de metano em reatores UASB tendo como substrato vinhoto. Trabalhou com um reator em temperatura mesofílica convencional operado a plena carga e com alta eficiência de remoção de DQO e outro, este sobrecarregado, operado com baixa eficiência de remoção DQO. A COV máxima alcançada para o reator de plena carga foi de 35 gDQO/L.dia e sua eficiência de 80% e para o reator sobrecarregado manteve uma COV de 48 gDQO/L.d e uma eficiência de 65%. Deste modo com base nesses resultados o autor atribuiu que a sobrecarga orgânica em reatores UASB pode ser considerada importante técnica para predominância de microrganismos com elevadas taxa de produção de metano, assim sendo relevante, quando se trata de efluentes concentrados como vinhoto, no qual a valorização do

material orgânico pela produção de metano e posteriormente energia através de biogás é o objetivo principal do processo.

Ribas (2006) avaliou os resultados obtidos do tratamento da vinhaça em um reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas de 55°C e mesofílicas de 37°C, e teve sua COV máxima alcançada pelo reator operado na temperatura termofílica em condições de estabilidade, foi de 5,7 kg/m³.d, obtendo-se 46% de eficiência de remoção. A COV máxima aplicada ao reator operado na temperatura mesofílica foi de 36 kg/m³.d, obtendo-se 79% de remoção de DQO. Com base nesses resultados o autor atribuiu à instabilidade operacional que foi observada quando o reator foi operado em temperatura na faixa termofílica ao acúmulo de ácidos voláteis totais. Em alguns perfis temporais foi observado acúmulo principalmente de ácido propiônico cuja concentração atingiu valores altos 1150 mg/L considerados possivelmente prejudiciais á metanogêneses.

5.3 - Carga orgânica volumétrica removida

Durante a operação dos reatores R₁, R₂, R₃ e R₄, foi avaliada a carga digerida de cada reator, em função do tempo. A Figura 5.5 confronta os valores de COV_{removida} nos reatores mesofílicos R₁ e R₂. Como pode ser visto, os reatores apresentaram no fim da investigação experimental uma capacidade excelente da remoção de carga orgânica volumétrica aplicada. O reator com sobrecarga, R₁, apresentou melhor desempenho com remoção de 52 gDQO/L.dia, comparado ao R₂ convencional que alcançou com segurança uma remoção de 40 gDQO/L.dia.

Com relação à carga removida dos reatores termofílicos R₃ sobrecarregado e R₄ convencional, conforme a Figura 5.6, apresentaram ótimos resultados de remoção de carga orgânica volumétrica, atingindo uma COV_{removida} para o R₃ de 28,04 gDQO/L.d e R₄ de 20 gDQO/L.d, mas a partir do 103º dia ocorreu uma queda brusca nos valores da carga orgânica volumétrica removida. A capacidade de remoção dos reatores termofílicos no fim da investigação era de somente 10 a 15 % daquela dos reatores mesofílicos R₁ e R₂.

Costa (2012) usando-se inóculos diferentes e uma temperatura ótima para digestão mesofílica, os reatores em plena carga e o outro com sobrecarga, alcançaram valores de COV_{removida} de 29 e 31 KgDQO/m³.dia, respectivamente, o que pode ser considerado um notável êxito para um reator UASB.

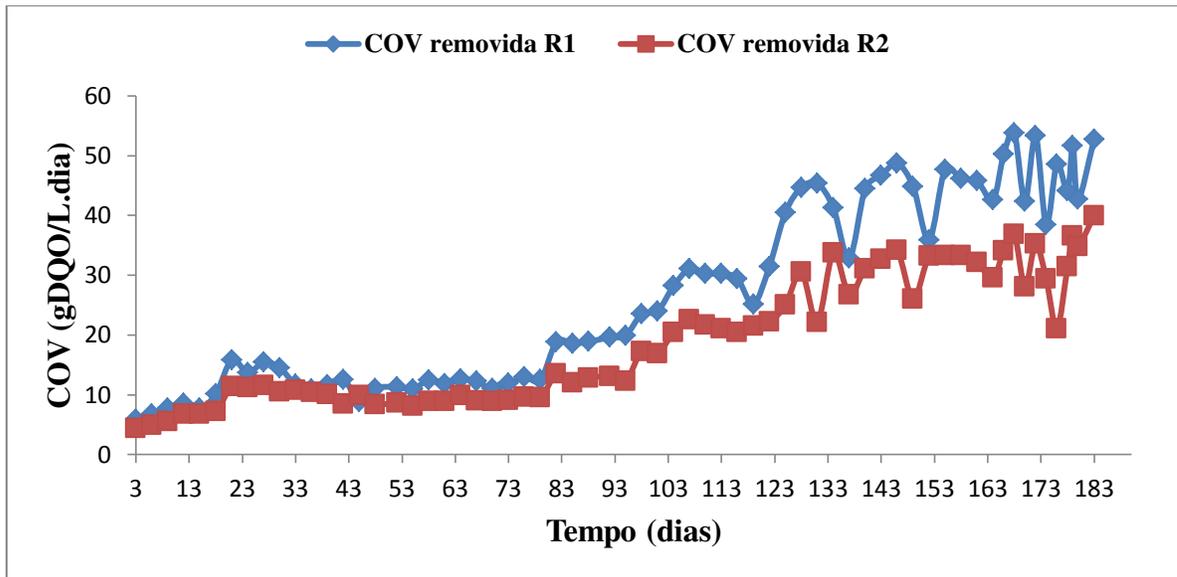


Figura 5.5: Carga orgânica volumétrica removida dos reatores R₁ e R₂

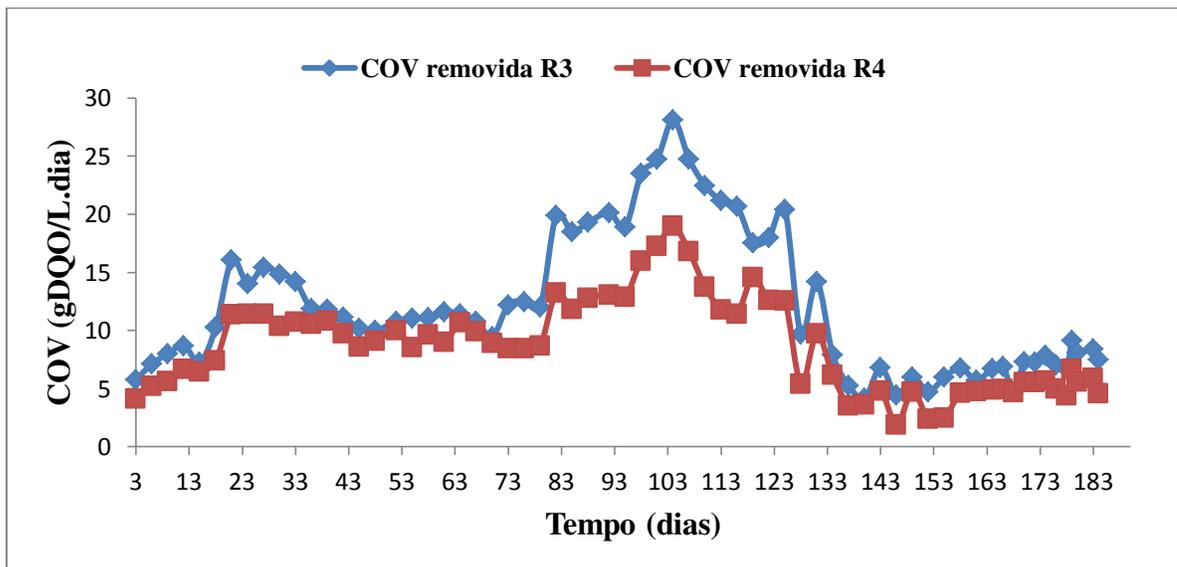


Figura 5.6: Carga orgânica volumétrica removida dos reatores R₃ e R₄.

5.4 - Avaliação da demanda de alcalinidade nos reatores.

Nas Figuras 5.7 e 5.8 são apresentados os resultados dos parâmetros de Alcalinidade Total (AT), Alcalinidade Bicarbonato (AB), Ácidos Graxos Voláteis (AGV) e pH durante todo o processo dos reatores mesofílicos R₁ e R₂. Observa-se que graficamente os dois reatores conseguiu manter o pH em torno do neutro variando de 7,5 a 7,8 nos dois reatores, indicando que a alcalinidade adicionada foi suficiente para tamponar o pH. A promoção do tamponamento nos reatores foi conseguida parcialmente através da manutenção da recirculação do efluente que contribuiu para o aumento da alcalinidade.

Durante o processo de operação dos reatores com a recirculação do efluente, o uso do alcalinizante Na₂CO₃, garantiu a manutenção do pH em torno do neutro. A partir do processo de operação, quando ocorria o aumento da carga orgânica através da AME do lodo, as bactérias metanogênicas começavam a consumir os ácidos graxos voláteis e os reatores conseguiam manter valores de alcalinidade total e bicarbonato muito superiores aos valores de AGV's indicando estabilidade, que pode ser justificado pelo desempenho dos reatores nesse período, com remoção de DQO entre 89 a 96%, ocasionando principalmente pelo controle de carga orgânica aplicada com concentração suficiente para ser assimilada pelas bactérias e temperaturas ótimas para degradação do vinhoto, contribuindo para redução dos ácidos voláteis presente no efluente e evitando o acúmulo dos mesmos dentro dos reatores.

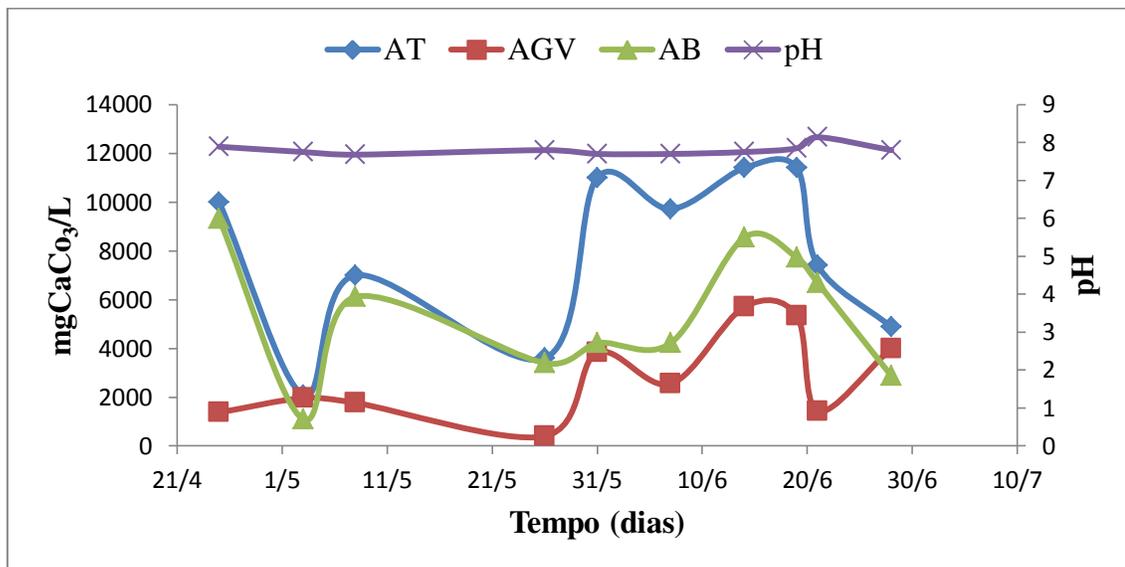


Figura 5.7: Serie temporal dos valores de AT, Ab, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R₁, a 37°C.

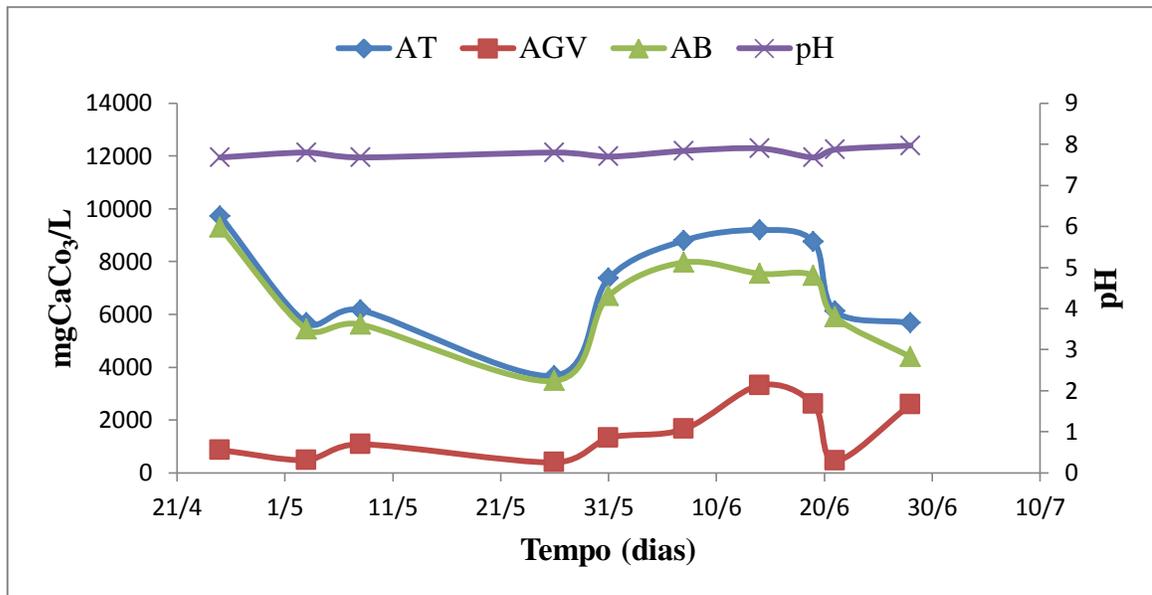


Figura 5.8: Serie temporal dos valores de AT, Ab, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R₂, a 37°C.

Em relação aos reatores termofílicos R₃ e R₄, as Figuras 5.9 e 5.10 apresenta os resultados dos parâmetros de Alcalinidade Total (AT), Alcalinidade Bicarbonato (AB), Ácidos Graxos Voláteis (AGV) e pH durante o período experimental. Verifica-se nos reatores R₃ e R₄ mantiveram-se sua alcalinidade de AT, AGV e AB em estabilidade e desempenhos ótimos indicando um tamponamento nos sistemas. A recirculação do efluente contribuiu para aumento da alcalinidade favorecendo um tamponamento no sistema. Mas no 100º dia com a elevada carga orgânica volumétrica de 36 gDQO/L.dia e 24 gDQO/L.dia e a elevada temperatura de 54°C, ocorreu um grande choque. E com a sobrecarga aplicada mantida elevada os valores de AGV's e conseqüentemente o pH teve seus valores baixos. A principal razão para o acúmulo de ácido e queda no pH, dificultou a sua assimilação pelas bactérias metanogênicas, o qual, não estavam consumindo os AGV's o suficiente para mantê-los com baixas concentrações nos reatores.

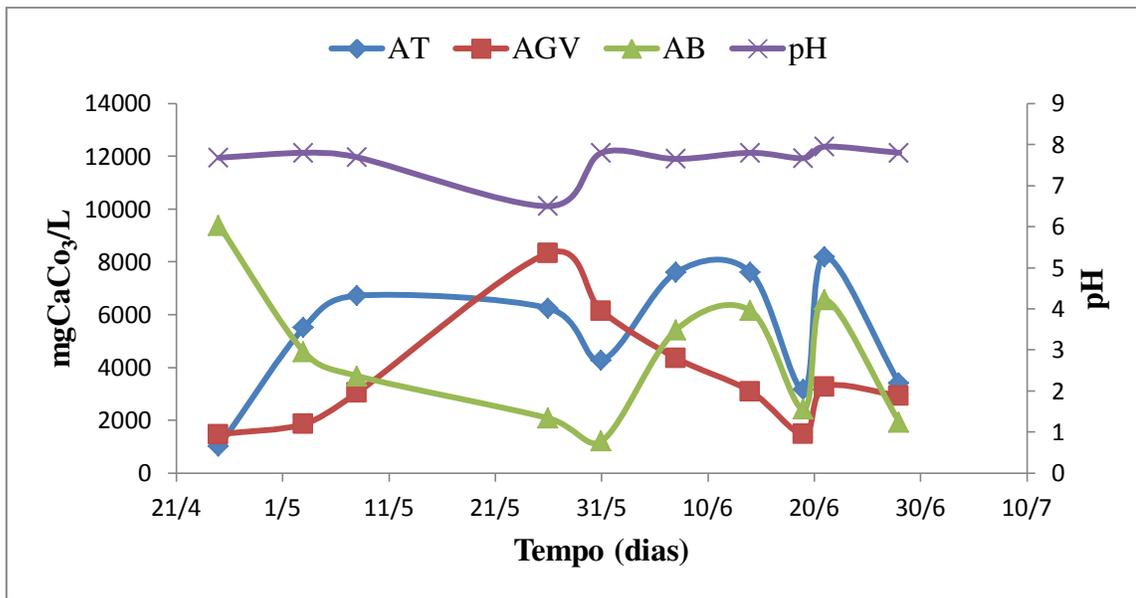


Figura 5.9: Serie temporal dos valores de AT, Ab, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R₃, a 54°C.

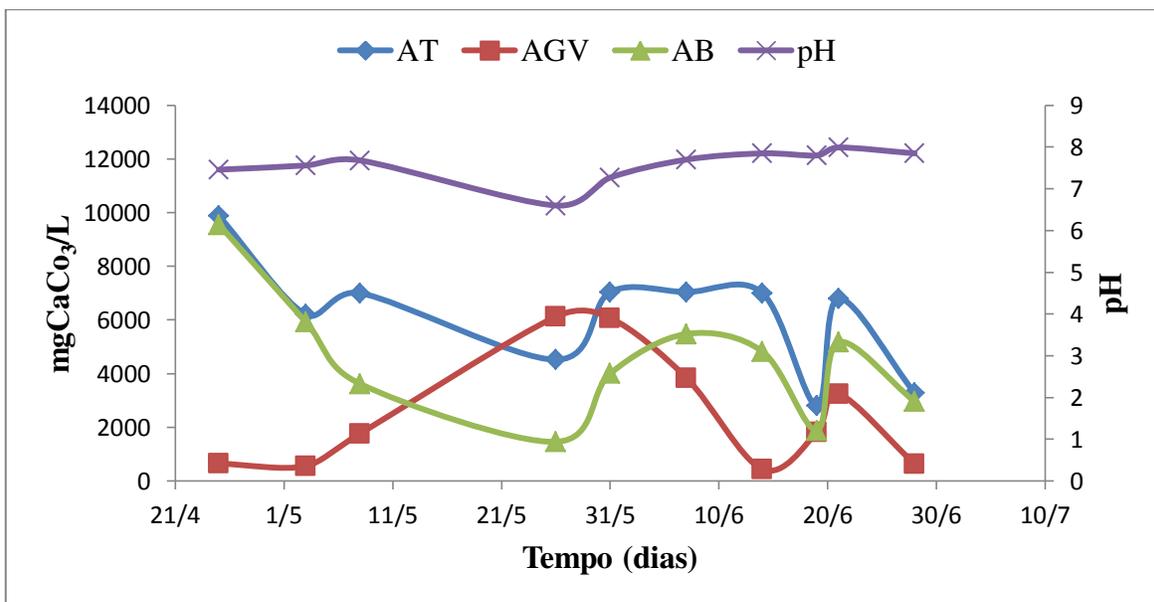


Figura 5.10: Serie temporal dos valores de AT, AB, AGV e pH no Efluente (EF) do reator R₄, a 54°C.

Souza (2011) na sua pesquisa sobre adaptação de lodo sanitário e industrial ao tratamento do vinhoto obteve em seus resultados, que a recirculação do efluente manteve altas as concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) e alcalinidade total (AT) e de bicarbonato (AB):

mesmo para valores da relação AGV/AT superiores a 0,5 o pH foi mantido na faixa ótima para digestão anaeróbia sem a necessidade de adição de alcalinizante.

5.5 - Caracterização da biomassa presente nos reatores

5.5.1 - Evolução da Atividade Metanogênica Específica (AME)

No decorrer da operação, amostras dos lodos dos quatro reatores foram submetidos a testes de AME a fim de avaliar a evolução da produção específica de metano. A partir da medição da produção de metano sob condições estabelecidas e controladas, avalia-se a digestão anaeróbia do substrato ao longo do período dos testes (g de DQO-CH₄/d) com substratos específicos. Na Figura 5.11 estão apresentados os valores de AME no início e durante o período de operação, usando-se sempre vinhoto como substrato para produção de metano. Como pode ser observado os lodos dos reatores R₁ e R₂ tiveram significativa evolução, aumentando a AME de 0,89 gDQO-CH₄/gSTV.dia, no início da operação, para 1,80 gDQO-CH₄/gSTV.dia e 1,65 gDQO-CH₄/gSTV.dia após cerca de 3 meses de operação. O lodo do reator R₂, por sua vez, não conseguiu ter o mesmo aumento nos valores de AME, quando comparado ao reator R₁, tendo seu valor máximo em 1,65 gDQO-CH₄/gSTV.dia. Isso mostra que a estratégia operacional de manter um reator UASB com sobrecarga, favoreceu o crescimento de um grupo de microrganismos com elevadas taxas de degradação do substrato, mostrando-se superior ao reator operado com alta eficiência de remoção de matéria orgânica, ainda que a diferença seja pequena. Todavia a diferença de atividade era pequena, bem menor que se esperava.

Em relação aos valores dos reatores termofílicos R₃ e R₄ conforme estão apresentados na Figura 5.12 os valores de AME obtidos durante o período de operação dos reatores, pode ser observado que em relação aos R₃ e R₄ também teve significativa evolução. O valor inicial de 0,89 gDQO-CH₄/gSTV.dia aumentou para 1,59 gDQO-CH₄/gSTV.dia e 1,60 gDQO-CH₄/gSTV.dia para R₃ e R₄ respectivamente, durante 3 meses de operação. Os resultados mostram que no período de queda da produção dos reatores R₃ e R₄ a AME continuavam elevadas os seus valores. Portanto a capacidade de digestão anaeróbia e produção de metano estavam presentes nos reatores, mas não se materializaram. Antes do teste da AME, as amostras a serem incubados eram triturados no liquidificador para homogeneizar os lodos. Supõe-se que nesta operação se

desprendia a proteína coagulada que estava aderida aos lodos permitindo que as bactérias metanogênicas tivessem acesso ao seu alimento em abundância, nos testes da AME, resultando em valores de AME elevados. Por esta razão se avança a idéia que havia uma limitação no transporte no substrato que poderia ser causado por coagulação de proteínas à alta temperatura (54 °C).

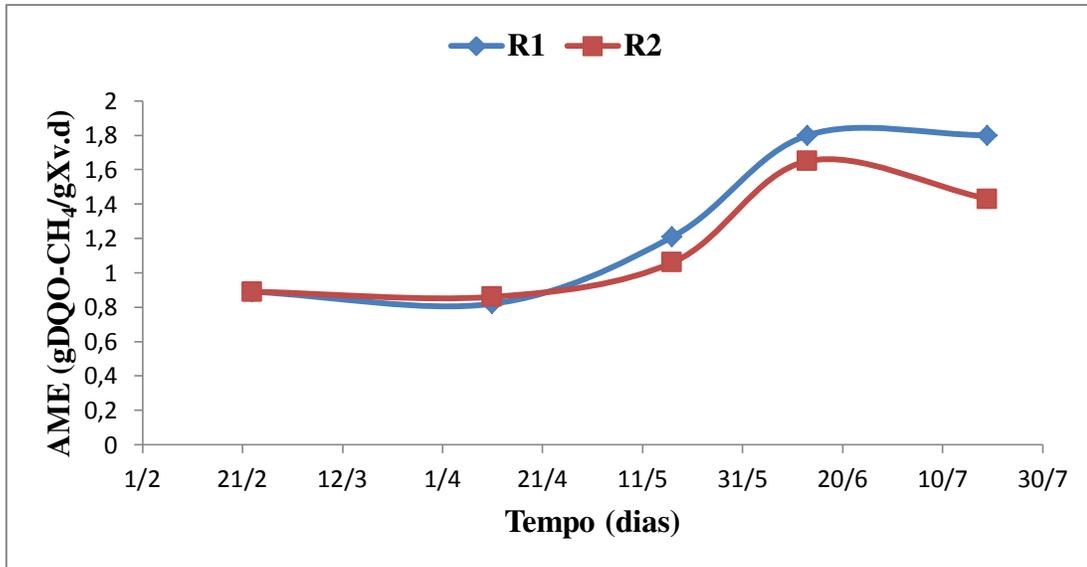


Figura 5.11: Avaliação da AME do lodo dos reatores R₁ e R₂ mesofílicos a 37°C.

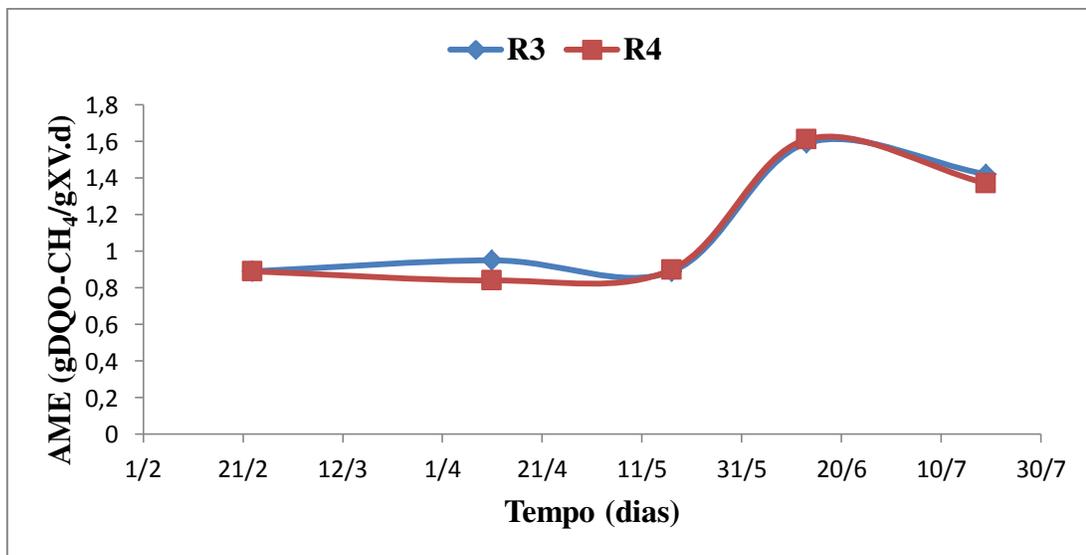


Figura 5.12: Avaliação da AME do lodo dos reatores R₃ e R₄ termofílicos a 54°C.

5.6 - Decaimento da atividade lodo

Testes da AME dos lodos dos reatores mesofílicos R₁ e R₂ continuaram depois do fim da operação dos reatores, mantendo-se os lodos a temperatura ambiental (≈ 25 °C) e sem alimentação. O teste de decaimento do lodo consiste em avaliar a capacidade das arqueias metanogênicas em converter o substrato orgânico em metano e gás carbônico, depois do lodo ser armazenado por diferentes períodos sem alimentação com substrato “vinhoto”.

Na Figura 5.13 estão apresentadas os valores da AME durante e depois da operação dos reatores. Como pode ser observado os reatores R₁ e R₂ após significativa evolução, aumentando a AME de 0,89 gDQO-CH₄/gSTV.dia, no início da operação para 1,80 gDQO-CH₄/gSTV.dia e 1,65 gDQO-CH₄/gSVT.dia no fim da operação dos reatores o R₁ e R₂. Durante o período sem alimentação a AME dos lodos dos reatores R₁ e R₂ diminuiu para 0,35 gDQO-CH₄/gSTV.dia e 0,38 gDQO-CH₄/gSTV.dia respectivamente, durante um período de armazenamento de cerca de 4 meses sem alimentação com substrato “vinhoto”.

Hao *et al* (2012) ressaltam que a deterioração das células ou a diminuição da atividade bacteriana pode ser atribuída à atividade de decaimento do lodo, por meio da redução da atividade específica das bactérias ativas e a morte que seria a redução na quantidade de bactérias ativas. O teste de decaimento da atividade do lodo mostra que mesmo o lodo anaeróbico não ser alimentado diariamente perde grande parte de sua atividade em um período relativamente curto, mas passa vários meses antes de perder sua atividade por completo.

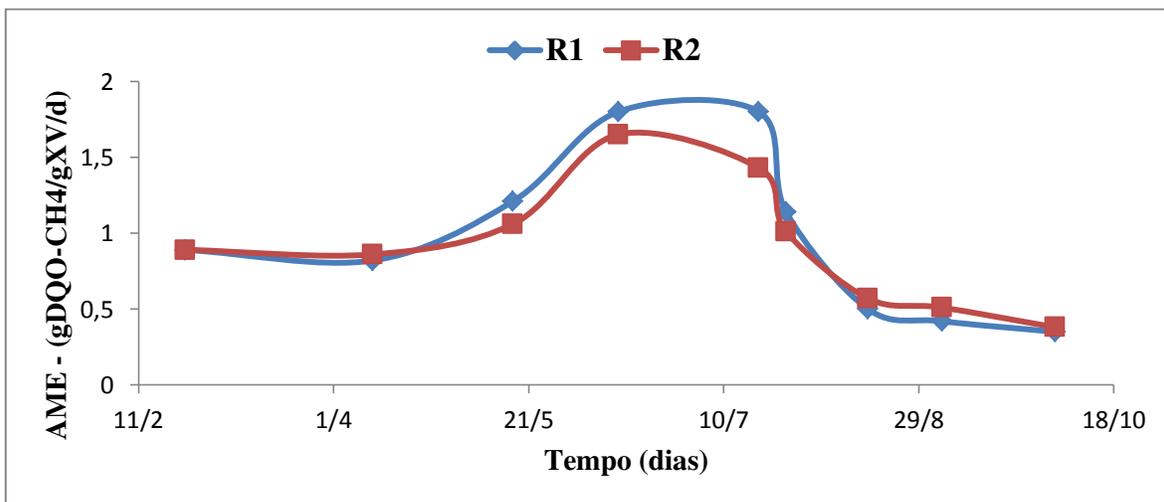


Figura 5.13: Evolução do teste de decaimento da atividade do lodo R₁ e R₂ sem alimentação com substrato

5.7 - Sedimentabilidade do lodo dos reatores

A sedimentabilidade de cada um dos quatro lodos gerados nos reatores UASB sob as condições mesofílicas e termofílicas foi determinada pelo teste do método dinâmico, descrito por Leitão (2004).

5.7.1 - Sedimentabilidade nos reatores mesofílicos R₁ e R₂ a 37°C

Na Figura 5.14, podem ser observados os pontos experimentais da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo, dos testes realizados para os lodos mesofílicos a 37°C dos reatores R₁ com sobrecarga orgânica e R₂, convencional, em diferentes momentos durante a investigação experimental. A partir dos pontos, traçou-se a melhor reta e foram determinados os valores das constantes k , a partir da declividade da reta traçada, e v_0 , ponto de intersecção da reta com a ordenada. Os valores obtidos nos testes estão na Tabela 5.1. Pode se observar que o modelo de Vesilind se aplica bem aos lodos granulados dos reatores R₁ e R₂, tendo em vista a relação entre a velocidade de sedimentação e a concentração em boa aproximação é semi logarítmica, com coeficientes de correlação (R^2) que se aproximam a 1,00 (Tabela 5.1). Os valores de k tendem a diminuir de seu valor inicial ($k = 0,049$ L/g) para valores na faixa de 0,02 a 0,03 L/g, enquanto a constante v_0 tende a aumentar com o tempo de operação do seu valor inicial de 20 m/h para valores acima de 40 m/h. Portanto os lodos de R₁ e R₂ adquiriram características que os qualificam como tendo sedimentabilidade excelente conforme a Tabela 3.2..

Em comparação os quatro reatores monitorados por Souza (2011), na segunda fase de operação foram inoculados com uma mistura de lodo sanitário e industrial tratando vinhoto, mantendo-se uma velocidade ascensional de 1 m/h, após 94 dias de operação apresentaram para a constante k (0,083 g/l, 0,084 g/l, 0,071g/l e 0,075 g/l) e para a constante v_0 (16,01 m/h, 19,26 m/h, 21,57 m/h e 14,83 m/h). O valor da constante k (a compressibilidade do lodo) é relativamente grande o que, e indica uma sedimentabilidade classificada como boa, mas não excelente para os reatores em temperatura ambiental.

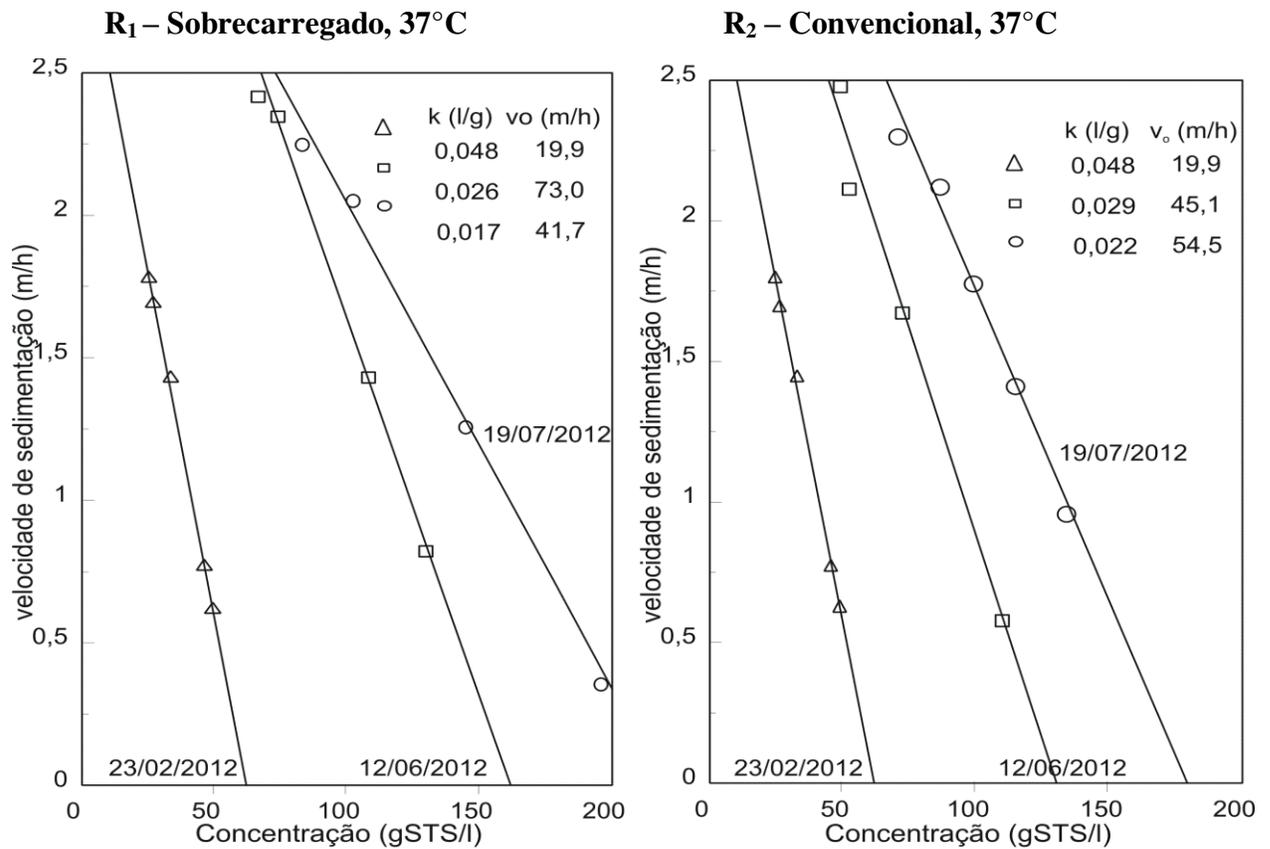


Figura 5.14: Representação gráfica da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo dos reatores R₁ e R₂

Tabela 5.1: Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade

Reator	<i>k</i>	<i>v</i> ₀	R²
R₁ - 20/02/2012	0,049	20,09	0,997
12/06/2012	0,026	73,70	0,9941
19/07/2012	0,017	42,73	0,996
R₂ - 20/02/2012	0,049	20,09	0,997
12/06/2012	0,030	46,99	0,9897
19/07/2012	0,022	54,76	0,9955

5.7.2 - Sedimentabilidade nos reatores termofílicos R₃ e R₄ à 54°C

A Figura 5.15, apresenta diagramas semi logarítmicos da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo para os lodos dos reatores termofílicos 54°C, R₃ com sobrecargas orgânicas e R₄ convencional em diferentes momentos durante a investigação. Também neste caso havia uma relação linear e foram determinadas as constantes de sedimentabilidade que estão na Tabela 5.2

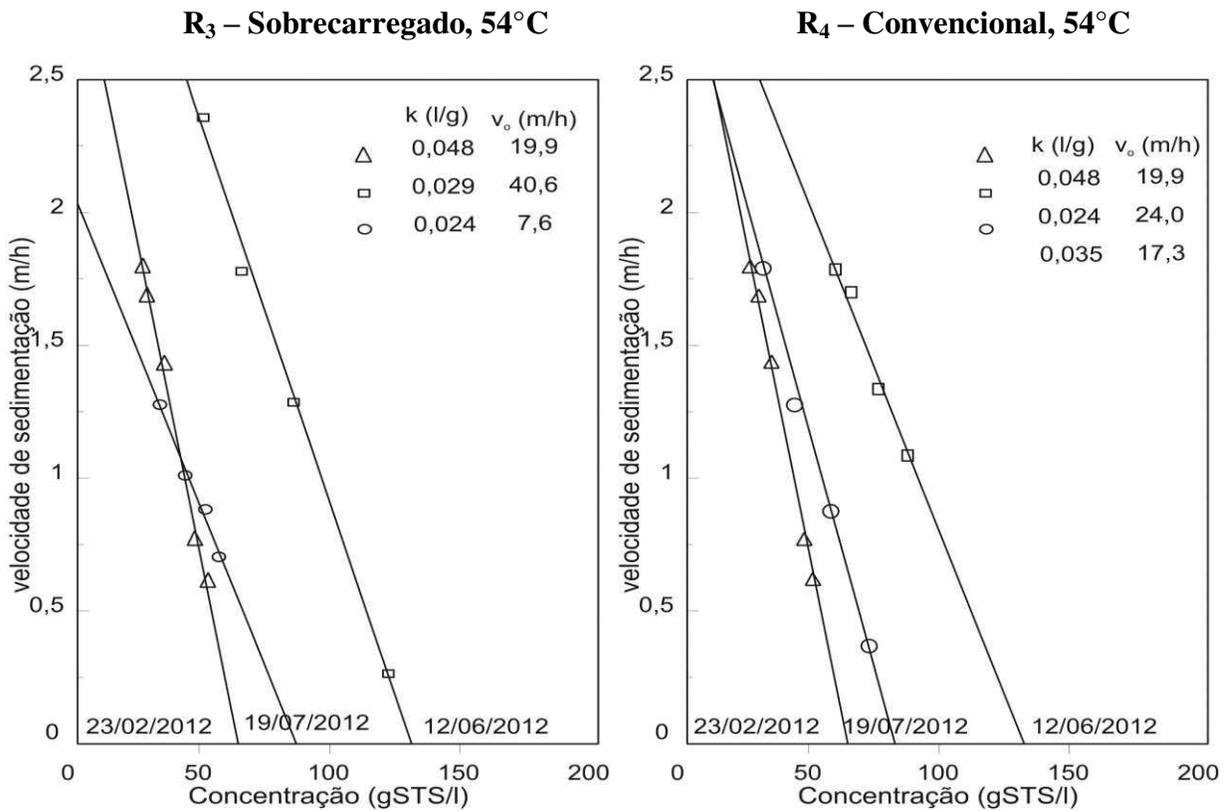


Figura 5.15: Representação gráfica da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo dos reatores R₃ e R₄

Tabela 5.2: Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade

Reator	<i>k</i>	<i>v</i> ₀	R²
R₃- 20/02/2012	0,049	20,09	0,997
12/06/2012	0,028	40,85	0,9965
19/07/2012	0,023	7,32	0,985
R₄- 20/02/2012	0,049	20,09	0,997
12/06/2012	0,025	24,53	0,9904
19/07/2012	0,033	15,96	0,9968

Ao comparar os resultados de sedimentabilidade dos lodos nos reatores mesofílicos R₁ e R₂ conforme a Tabela 5.1 e os dos lodos termofílicos em Tabela 5.2, os primeiros apresentaram maior sedimentabilidade que os últimos.

5.8 – Produção de lodo – Y

A produção de lodo foi estimada a partir da massa expulsa de sólidos sedimentáveis dos reatores em operação. Como não se deu descargas intencionais de lodo e considerando que os reatores estavam cheios de lodo, pode-se supor que a massa de lodo expulsa diariamente em média será igual à produção diária de lodo, mantendo-se, portanto constante a massa de lodo nos reatores. Como a massa de lodo expulsa foi pequena, deixou-se acumular os sólidos nos decantadores de efluente por períodos de até 10 dias antes de fazer uma determinação gravimétrica da quantidade de lodo sedimentado. Verificou-se ainda que, de fato, depois da sedimentação nos decantadores o efluente final tinha muito pouco sólidos sedimentáveis.

Nas Figuras 5.16 e 5.17 se apresenta a variação da produção específica do lodo nos reatores mesofílicos e termofílicos. Determinou-se, dessa forma, uma produção específica de lodo que variou entre 0,01 gSTV/gDQO a 0,02 gSTV/gDQO para os quatro reatores tanto os mesofílicos R₁ e R₂ como os termofílicos R₃ e R₄. Estes valores são relativamente baixos para digestão anaeróbia de efluente líquidos, o que leva a conclusão que os sólidos em suspensão no vinhoto eram todo metabolizados pelas bactérias metanogênicas e que o valor da produção de lodo em boa aproximação era igual à mínima, correspondendo à transformação de acetato em metano, que é de 0,02 mgSSV/mgDQO. .

A idade de lodo foi calculada como a razão entre a massa de lodo no reator e a massa diariamente expulsa desse conforme a equação 5.1. Tendo-se a massa de lodo expulsa (ou produzida) por dia e a massa de lodo nos reatores calcula se a idade de lodo como:

$$R_s = MX_v/ME_v \quad (5.1)$$

Onde:

MX_v: massa de lodo presente no reator;

ME_v :massa diária expulsa de lodo volátil;

Nas Figuras 5.18 e 5.19 apresenta graficamente os valores da idade de lodo nos reatores mesofílicos e termofílicos. Foram calculados valores médio para os reatores mesofílicos de $R_s = 22$ d em R_1 e $R_s = 29$ d em R_2 . Nos reatores termofílicos apresentaram valores médio de $R_s = 34$ d para R_3 e $R_s = 39$ d em R_4 . Estas faixas de idade de lodo são adequadas para a digestão anaeróbia se desenvolver, especialmente por se tratar de um efluente com muito material solúvel, de modo que não há muita necessidade de hidrólise, normalmente o processo é mais lento em digestores anaeróbios.

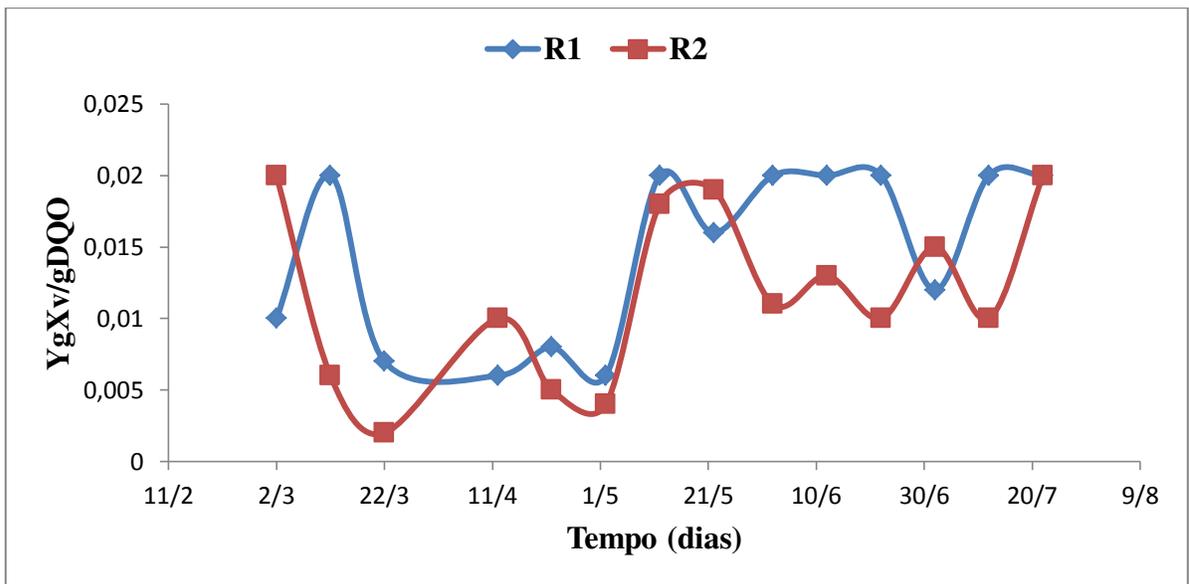


Figura 5.16: Representação gráfica da produção de lodo dos reatores R_1 e R_2

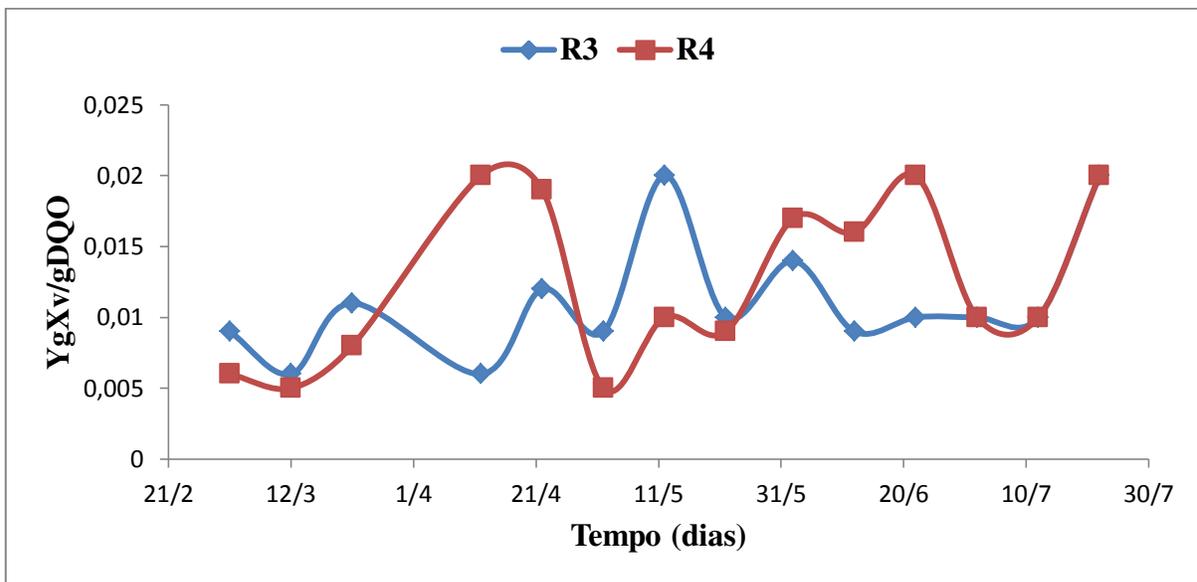


Figura 5.17: Representação gráfica da produção de lodo dos reatores R_3 e R_4

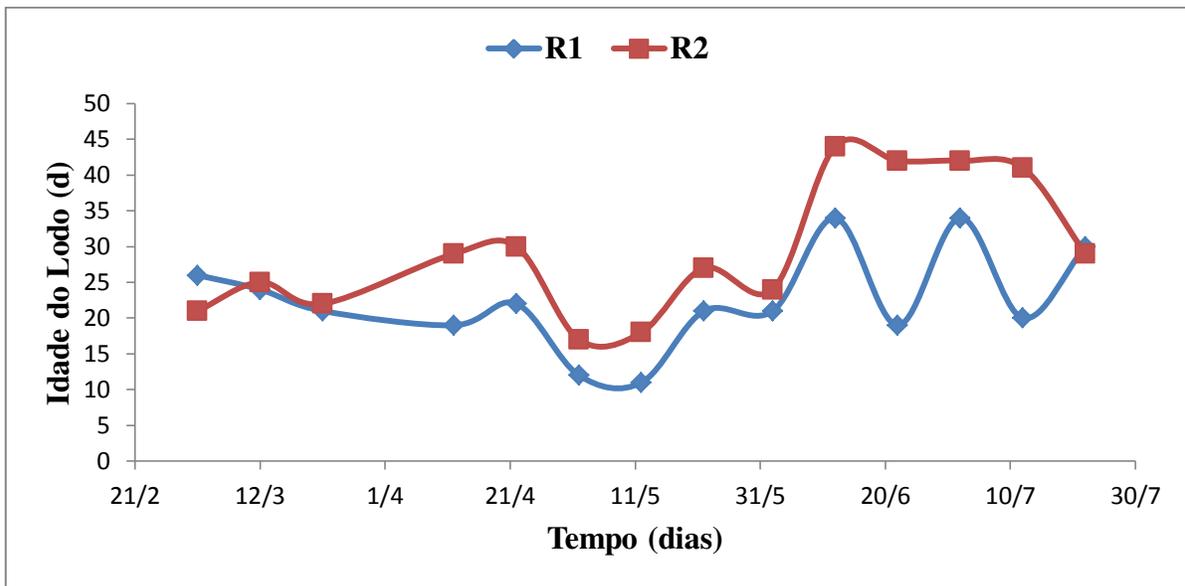


Figura 5.18: Representação gráfica da idade de lodo dos reatores R₁ e R₂ em função do tempo de operação

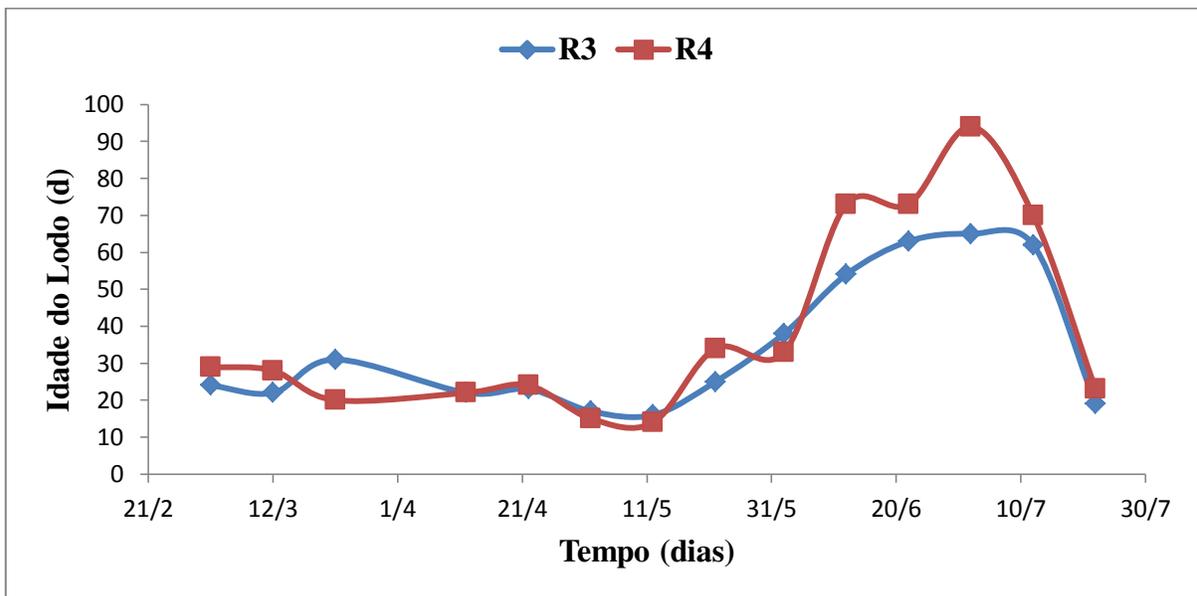


Figura 5.19: Representação gráfica da idade de lodo dos reatores R₃ e R₄ em função do tempo de operação

5.9 - Caracterização da biomassa presente nos reatores

Na Tabela 5.3 pode se observar os resultados experimentais. A Tabela mostra que a massa de lodo não variou muito durante a investigação experimental, tendendo a ser um pouco maior nos sistemas mesofílicos que nos sistemas termofílicos. A fração volátil diminuía do seu valor

inicial de 0,71 para um valor em torno de 0,60. Esta diminuição se explica pela incorporação no lodo de sólidos inorgânicos no vinhoto como barro dos canaviais.

Tabela 5.3: Quantificação da biomassa no interior dos reatores no decorrer de toda a fase experimental

R₁						
Data	ST (g/L)	STV (g/L)	Vol (L)	Massa (gSST)	Massa (gSTV)	Fr vol
23/02/2012	61,24	43,18	10	612	432	0,71
11/04/2012	66,89	48,3	8	535	535	0,72
17/05/2012	126,37	86	6	758	758	0,68
12/06/2012	134,59	80,5	5	673	673	0,60
19/07/2012	218,05	134,4	3	654	403	0,62

R₂						
Data	ST (g/L)	STV (g/L)	Vol. (L)	Massa (gSST)	Massa (gSTV)	fr vol
23/02/2012	61,24	43,18	10	612	432	0,71
11/04/2012	84,2	58,6	8	674	469	0,70
17/05/2012	126,37	86	6	758	475	0,68
12/06/2012	127,44	83,2	5	637	416	0,65
19/07/2012	168,69	105,4	4	675	421,6	0,62

R₃						
Data	ST (g/L)	STV (g/L)	Vol. (L)	Massa (gSST)	Massa (gSTV)	Fr vol
23/02/2012	61,24	43,18	10	612	432	0,71
11/04/2012	76,91	56	7	538	392	0,73
17/05/2012	108,2	69,7	6	649	418	0,64
12/06/2012	125,9	74,1	6	755	445	0,59
19/07/2012	86,37	50,6	6	518	304	0,59

R₄						
Data	ST (g/L)	STV (g/L)	10	Massa (gSST)	Massa (gSTV)	Fr vol
23/02/2012	61,24	43,18	10	612	432	0,71
11/04/2012	71,31	51	6	713	510	0,72
17/05/2012	94,46	69,1	6	567	415	0,73
12/06/2012	123,7	74,4	6	742	446	0,60
19/07/2012	84,28	49,8	6	506	299	0,59

5.10 – Produção de gás

A quantificação do metano gerado nos reatores foi realizada a partir do 10º dia de operação, sempre em horários diurnos, compreendido entre 10 e 11 h sendo medido o volume de biogás através do Na_2CO_3 expulso dos *Mariottis*. Então o volume de metano era transformado em massa de metano e depois em massa de DQO de acordo com a seção 4.8. A Figura 5.20 mostra a produção de metano nos reatores mesofílicos R_1 e R_2 e nos reatores termofílicos R_3 e R_4 . Os reatores mesofílicos tiveram uma produção de metano superior em relação aos termofílicos, chegando a um máximo de 251 e 238 gCH_4/d respectivamente. Já em relação aos reatores termofílicos R_3 e R_4 em 103º dias de operação obtiveram uma queda na produção de metano de 156,19 e 113,37 gCH_4/d chegando a níveis 39 e 34 gCH_4/d respectivamente.

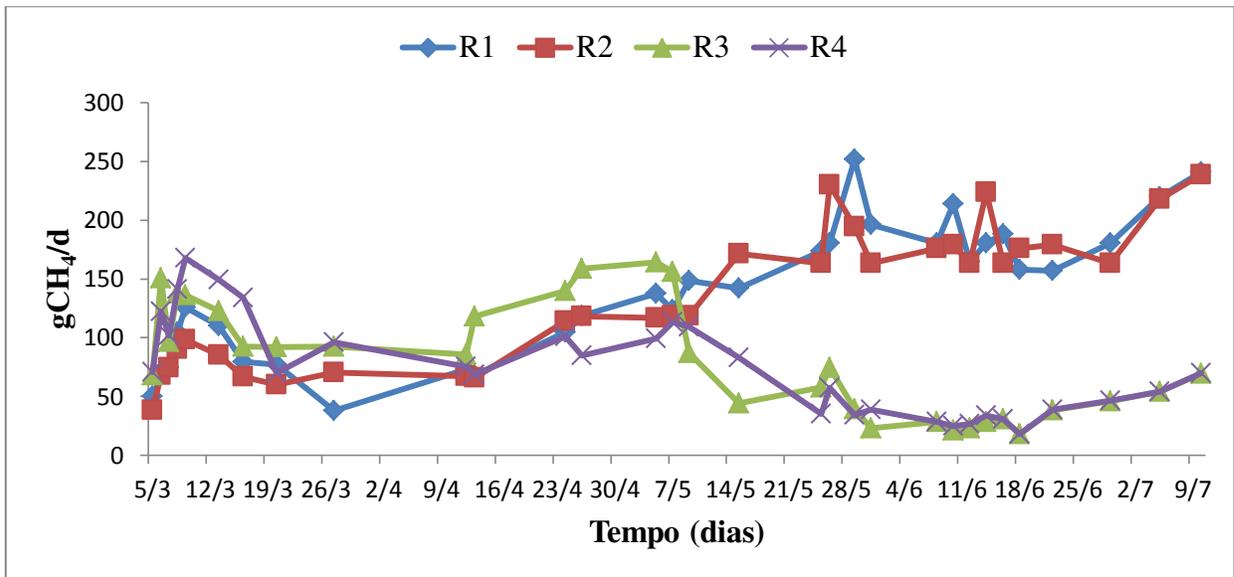


Figura 5.20: Representação gráfica da produção de metano nos reatores R_1 , R_2 , R_3 e R_4 .

Por outro lado a produção de metano também pode ser determinada a partir da massa de DQO digerida nos diferentes reatores. A massa de DQO digerida ($\text{gDQO}_{\text{convertida}}\text{CH}_4/\text{dia}$) nos reatores mesofílicos R_1 e R_2 chega a valores máximo de 1007,03 e 954 $\text{gDQO}_{\text{convertida}}\text{CH}_4/\text{dia}$, respectivamente. Nas Figuras 5.21 a 5.24 apresenta graficamente os valores da DQO digerida calculados a partir da produção de metano se comparam muito bem os valores calculados a partir da DQO removida nos reatores.

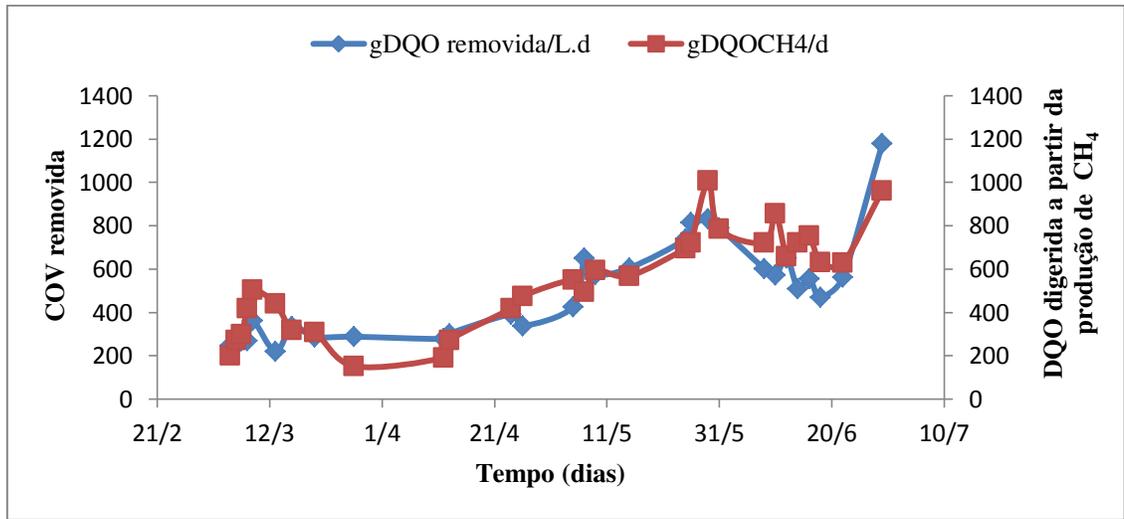


Figura 5.21: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH_4 produzido, no reator R_1 a 37°C .

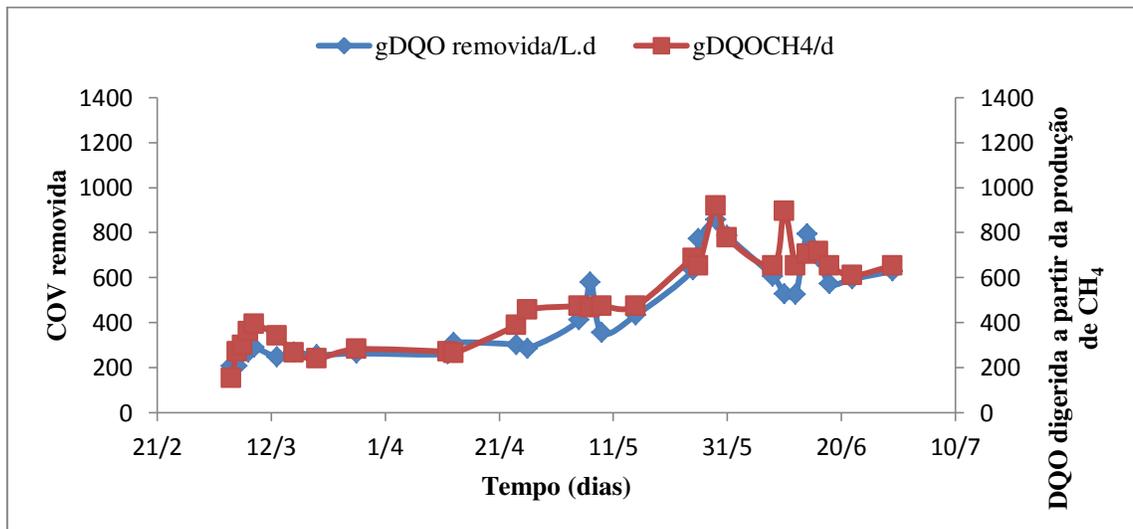


Figura 5.22: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH_4 produzido, no reator R_2 a 37°C .

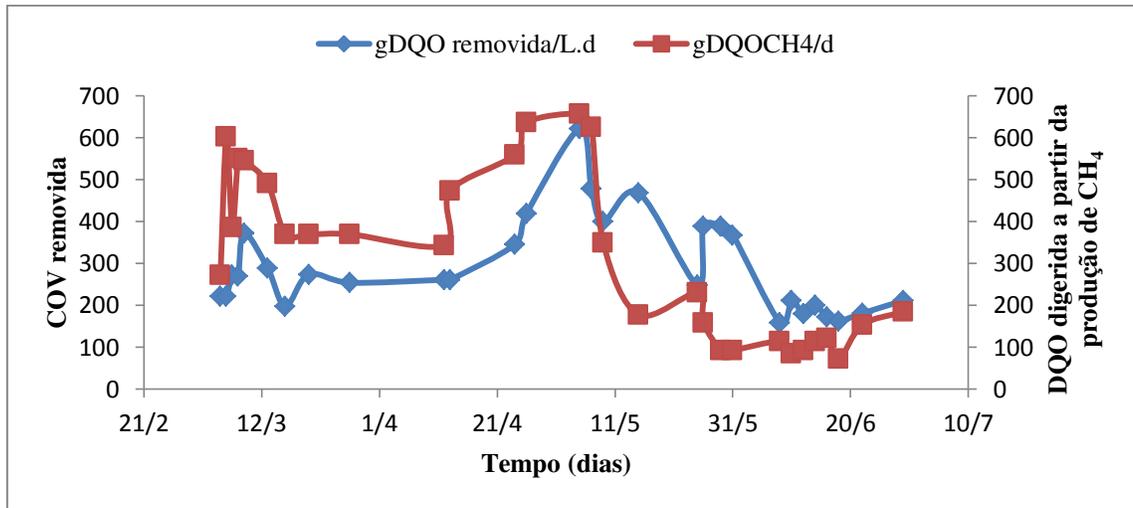


Figura 5.23: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH_4 produzido, no reator R_3 a 54°C .

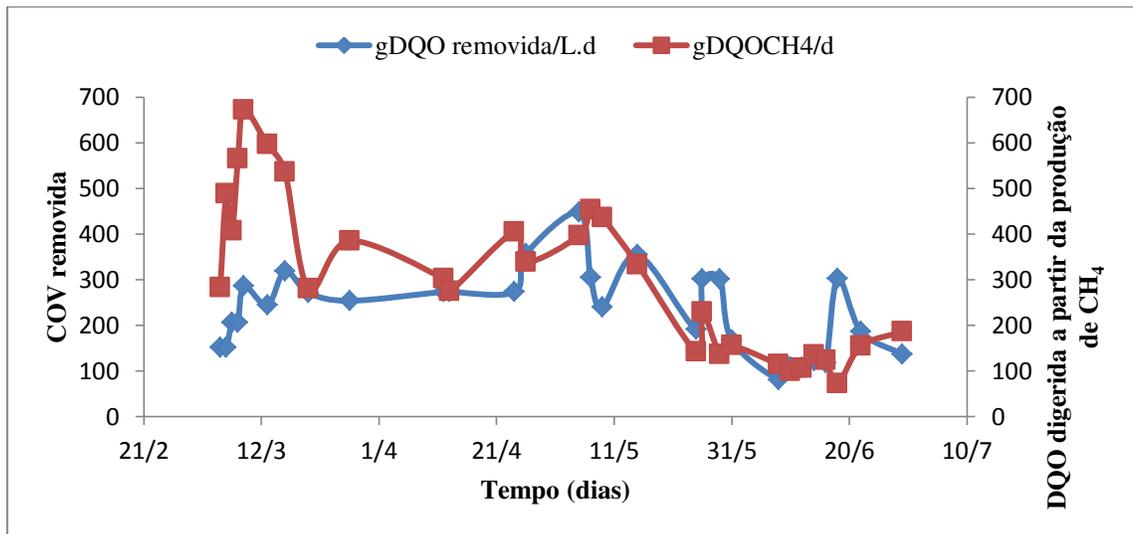


Figura 5.24: Representação gráfica da COV removida a partir da DQO digerida correspondente o CH_4 produzido, no reator R_4 a 54°C .

CAPÍTULO – 6

CONCLUSÃO

Tendo e vista o objetivo geral e os objetivos específicos, inicialmente propostos para este trabalho, foi possível avaliar a influência da temperatura e da carga aplicada sobre a capacidade de produção de metano em reatores UASB tratando vinhoto, bem como o melhoramento das características do lodo, com predominância de microrganismos de elevada taxa de degradação do vinhoto, conclui-se que:

Com relação ao desempenho dos reatores:

- ✓ A COV máxima alcançada pelos reatores operados na temperatura mesofílica, foi de 70 gDQO/L.d, e 47 gDQO/L.d, apresentando eficiências de 75% e 85% de remoção para o R₁ e R₂, em condições de estabilidade operacional.
- ✓ O desempenho dos reatores R₁ e R₂, ambos operados com temperatura de 37°C (mesofílicos), apresentaram um bom desempenho em termos de COV removida, alcançando com segurança uma carga orgânica específica removida de aproximadamente 52 gDQO/L.dia para o R₁, enquanto que o reator R₂ atingiu valores máximos de 40 gDQO/L.dia.
- ✓ A atividade do lodo nos reatores com sobrecarga não tinham uma atividade significativamente maior que aquela do lodo nos reatores funcionando a capacidade plena. Portanto, pode-se atribuir a maior remoção de material orgânico nos reatores sobrecarregados ao fato que não havia limitação de substrato, enquanto nos reatores a plena carga podia haver regiões onde substrato era limitante.

Com relação à estabilidade dos reatores:

- ✓ A recirculação do efluente manteve altas as concentrações de alcalinidade (AT) e de bicarbonato (AB) para os reatores mesofílicos e termofílicos, reduzindo sensivelmente a demanda de alcalinidade para manter o pH na faixa ótima para digestão anaeróbia..

Com relação à avaliação da capacidade metanogênica específica do lodo:

- ✓ É possível produzir metano a uma taxa altíssima, sendo o vinhoto um substrato excelente e sustenta a digestão anaeróbia, havendo necessidade somente de ajustar o pH o que pode ser feito por recirculação de efluente e adição de alcalinizante.
- ✓ A atividade metanogênica do lodo gerado no reator R_2 , por sua vez, não conseguiu ter o mesmo aumento nos valores de AME, tendo seu valor máximo em 1,65gDQO-CH₄/gSTV.dia. Esta diferença relativamente pequena pode ser atribuída A abundância de substrato no R_1 enquanto no reator R_2 podia ser limitante.
- ✓ Os reatores termofílicos R_3 e R_4 conforme a AME obtidas durante o período de operação dos reatores, teve significativa evolução, o qual obteve valores de AME elevados de 1,59 gDQO-CH₄/gSTV.dia e 1,60 gDQO-CH₄/gSTV.dia.

Com relação ao decaimento da atividade do lodo:

- ✓ Durante o período sem alimentação a AME dos lodos dos reatores R_1 e R_2 diminuiu para 0,35 gDQO-CH₄/gSVT.dia e 0,38 gDQO-CH₄/gSVT.dia respectivamente, durante um período de armazenamento de cerca de 4 meses sem alimentação com substrato “vinhoto”.

Com relação à sedimentabilidade do lodo:

- ✓ A sedimentabilidade de lodo dos reatores é adequadamente descrita com a equação de Vesilind sob uma ampla faixa de concentrações de lodo e os valores das constantes de sedimentação indicam sedimentabilidade excelente para os quatro reatores R_1 , R_2 , R_3 e R_4 .

Com relação à produção Y e idade de lodo:

- ✓ . Determinou-se, uma produção específica de lodo que variou entre 0,01 gSVT/gDQO a 0,02 gSVT/gDQO para os quatro reatores tanto os mesofílicos R₁ e R₂ como os termofílicos R₃ e R₄.
- ✓ Estes valores são relativamente baixos para digestão anaeróbia de efluente líquido de onde se conclui que os sólidos em suspensão no vinhoto eram todos metabolizados.
- ✓ A estimativa dos valores médio da idade de lodo para os reatores mesofílicos era R_s = 22 d em R₁ e R_s = 29 d em R₂. Nos reatores termofílicos calculou-se R_s = 34 d para R₃ e R_s = 39d em R₄. Estas faixas de idade de lodo são adequadas para a digestão anaeróbia se desenvolver, especialmente por se tratar de um efluente com muito material solúvel, de modo que não há muita necessidade de hidrólise, normalmente o processo mais lento em digestores anaeróbios.

Com relação à biomassa presente nos reatores:

- ✓ A massa de lodo não variou muito durante a investigação experimental, tendendo a ser um pouco maior nos sistemas mesofílicos que nos sistemas termofílicos. A fração volátil diminuía do seu valor inicial de 0,71 para um valor em torno de 0,60.
- ✓ Os resultados da investigação experimental mostraram que apesar da criação de condições favoráveis para o crescimento e proliferação de arqueas do gênero *Methanosarcina* estas não se estabeleceram como microrganismo predominante. Possivelmente as *Metanosaeta* tem maior tendência de se incorporar nos grânulos de lodo que se formam no reator anaeróbio, enquanto as *Methanosarcina* sem o mecanismo de retenção do grânulo tende a ser descarregado do reator junto com o efluente.

Com relação à de produção de gás

- ✓ Os reatores mesofílicos R_1 e R_2 tiveram uma produção de metano superior em relação aos reatores termofílicos R_3 e R_4 , chegando a um máximo de 251 e 238 gCH_4/d respectivamente.
- ✓ Os reatores apresentaram rendimento de metano bem próximas aos valores teóricos, o que indica que as medições de produção e da DQO eram confiáveis, uma vez que o balanço de massa de material orgânico fecha.

CAPÍTULO – 7**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABREU, E. F. **Estudo da Diversidade Microbiana Metanogênica em Reatores UASB Tratando Esgoto Sanitário**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG. 93p. 2007.

APHA; AWWA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. American Public Health Association/ American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA. 2005.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; DOS SANTOS, M. de L. F.; MONTEGGIA, L. O. **Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, vol.12 n.2, Junho, 2007.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n° 430 de 13 de maio de 2011**. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria do Meio Ambiente, Brasília - DF, 2011.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n° 357 de 17 de março de 2005**. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria do Meio Ambiente, Brasília - DF, 2005.

CETESB. P4.231: Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola São Paulo 12p 2005.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

CARPENTIER, W. L.; LI, T.; VIGNERON, V.; MAZÉAS, L.; BOUCHEZ, T. **Methanogenic diversity and activity in municipal solid waste landfill leachates**. *Antonie van Leeuwenhoek*. 89: p. 423–434, 2006.

COSTA, J. W. N. **Estratégia operacional para maximizar a produção de metgano em reatores UASB tendo como substrato vinhoto** (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB. 71p. 2012.

CORRAZA, I.C. **Reflexões sobre o papel das políticas ambientais e de ciência e tecnologia na modelagem de opções produtivas ‘mais limpa’ numa perspectiva evolucionista: um estudo sobre a disposição da vinhaça**. Departamento de Políticas Científicas e Tecnológicas. Instituto de Geociências, da Unicamp. Tese de Doutorado. 2000.

CAVALCANTI, P.F.F. **Aplicação de Reatores UASB e lagoas de polimento no tratamento de esgoto doméstico**. Campina Grande, PB: Santa Marta, 172p. 2009.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento anaeróbio de águas residuárias: volume 5 – reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Desa/UFMG, 1997.

DAMIANO, E. S.G. **Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio fluidificado**. Dissertação (mestrado). EESC-USP, São Carlos, 2005.

FERREIRA, J. C. C. **Hidrólise enzimática e digestão anaeróbia do bagaço de cana-de-açúcar para aproveitamento energético** (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB. 94p. 2011.

FERNANDEZ, A. S.; HASHSHAM, S. A.; SHERRY L. DOLLHOPF, S. L.; RASKIN, L.; GLAGOLEVA, O.; DAZZO, F. B.; HICKEY, R. F.; CRIDDLE, C. S.; TIEDJE, J. M. **Flexible Community Structure Correlates with Stable Community Function in Methanogenic Bioreactor Communities Perturbed by Glucose.** *Applied and Environmental Microbiology*. vol. 66, n.9, p.4058 – 4067, 2000.

FERNÁNDEZ, N.; MONALVO, S; FERNÁNDEZ-POLANCO, F; GUERREIRO, L.; CORTÉS, I; BORJA, R; SÁRCHEZ, E; TGRAVIESO, L. (2007). **Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors.** *Process Biochemistry*, doi: 10.1016/j.procbio.2006.

GRANATO, E. F. **Geração de energia através da biodigestão anaeróbica da vinhaça.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial), Universidade Estadual Paulista, Campus Bauru – SP. 124p. 2006.

HARANDA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A. C.; JAYADEVAN, J. **Anaerobic treatment of recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor.** *Bioresource Technology*, v. 55, 215 – 221, 1996.

HOLM-NIELSEN, J.B., SEADI, T.A., OLESKOWICZ-POPIEL, P. **The future of anaerobic digestion and biogas utilization.** *Bioresource Technology*. v. 100, p. 5478 – 5484, 2009.

HAO, X.; CAI, Z.; FU, K.; ZHAO, D.; **Distinguishing activity decay and cell death from bacterial decay for two types of methanogens.** *Water Research*, v: 46; p: 1251-1259, 2012.

LEITÃO, R. C. **Rousteness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions.** Tese de PhD Universidade de Wageningen, Holanda, 2004.

MONTEGGIA, L. O. **Proposta de metodologia para avaliação do Parâmetro “atividade metanogênica específica”.** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Artigo apresentado no 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu, 1997.

PONTES, P. P.; CHERNICHARO, C. A. de L. **Efeito do retorno de lodo aeróbio sobre as características da biomassa presente em reatores UASB tratando esgoto sanitário** Engenharia Sanitária Ambiental, v.14 n.2 ,abr/jun 2009 , 223-234.

RIBAS, M. M. F. **Tratamento de Vinhaça em reator anaeróbio operando em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas.** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).

SIQUEIRA, L. M. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 130 p. 2008.

SOUZA, F. A. F. **Adaptação de lodo sanitário e industrial ao tratamento do vinhoto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB. 96p. 2011.

SOUSA, M.E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A R. (1992). **Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor.** Water Science Technology.

VESILIND, P. A. **Theoretical Considerations: Design of Prototype Thickeners from Batch Settling Test.** Water and Sewage Works 1968.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente.** Epgraf. Campina Grande, 1994.

VAN HAANDEL, A. C. **Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool paraprotoger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade.** ABES – Associação Brasileira de

Engenharia Sanitária e Ambiental. Artigo apresentado no XXVII congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, Porto Alegre.

VAN HAANDEL A. C., MARAIS G. V. R.: **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para operações e projetos**. Ed. Epgraf, Campina Grande 1996.

VAN LIER, J.B., Macario, A.J.L., Conway de Macario, E., Lettinga, G. **Permanent increase of the process temperature of mesophilic upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactors to 46, 55, 64 and 75° C**. In: C. S. Dalton and R.F. Wukasz (ed). Proceedings of Industrial Waste conference, 47th, 1992. Lafayette, Indiana, USA. Lewis Publishers, Chelsea Michigan, USA, p. 445-459.

VA LIER, J. B. **Digestión anaeróbia termofílica: aspectos relacionados com La temperature**. Actas Del Seminario Depuración anaeróbia de águas residuales, 5, Departamento de Ingeniería Química: Universidad de Valladolid, 12 p. 1993.

VICH, D. V. **Comunidade microbiana e produção de metano em reator anaeróbio em batelada com metilamina como fonte de carbono**. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (2010).

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

YU, Y.; KIM, J.; HWANG, S. **Use of real-time pcr for group-specific Quantification of acetoclastic methanogens In anaerobic processes: population dynamics and community structures**. *Environmental Science and Engineering*. 2005.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. **Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks.** *Biomass and Bioenergy*, 19, 63 – 102, (2000).

WHITE M. J. D.: **Settling of activated sludge, Technical Report TR11**, WRC Stevenhage - United Kingdom, 1985.