

Programa de Pós-Graduação em **Engenharia Civil e Ambiental**

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Tecnologia e Recursos Naturais
Departamento de Engenharia Civil

**ESTRATÉGIA OPERACIONAL PARA MAXIMIZAR A PRODUÇÃO DE METANO
EM REATORES UASB TENDO COMO SUBSTRATO VINHOTO**

JOSÉ WILLAMS NOGUEIRA DA COSTA

Campina Grande
Data: FEVEREIRO / 2012



**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**

**ESTRATÉGIA OPERACIONAL PARA MAXIMIZAR A PRODUÇÃO DE METANO
EM REATORES UASB TENDO COMO SUBSTRATO VINHOTO**

JOSÉ WILLAMS NOGUEIRA DA COSTA

**CAMPINA GRANDE – PB
FEVEREIRO, 2012**

OPCG/BIBLIOTECA/BC

**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**

**ESTRATÉGIA OPERACIONAL PARA MAXIMIZAR A PRODUÇÃO DE METANO
EM REATORES UASB TENDO COMO SUBSTRATO VINHOTO**

431
JOSÉ WILLAMS NOGUEIRA DA COSTA

**CAMPINA GRANDE – PB
FEVEREIRO, 2012**

JOSÉ WILLAMS NOGUEIRA DA COSTA

**ESTRATÉGIA OPERACIONAL PARA MAXIMIZAR A PRODUÇÃO DE METANO
EM REATORES UASB TENDO COMO SUBSTRATO VINHOTO**

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.

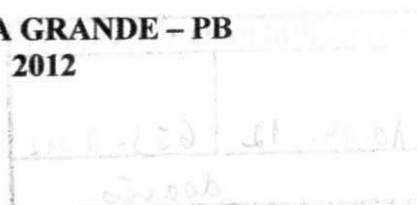
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária

SUB-ÁREA: Tratamento de Águas Residuárias

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adrianus C. Van Haandel

CAMPINA GRANDE – PB

2012





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

C837e Costa, José Willams Nogueira da.
Estratégia operacional para maximizar a produção de metano em reatores UASB tendo como substrato vinhoto / José Willams Nogueira da Costa. - Campina Grande, 2012.
71 f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.
Orientador: Prof. Dr. Adrianus Van Haandel.
Referências.

1. Efluente Industrial. 2. Tratamento Anaeróbio. 3. Arquéias Motanogênicas. I. Título.

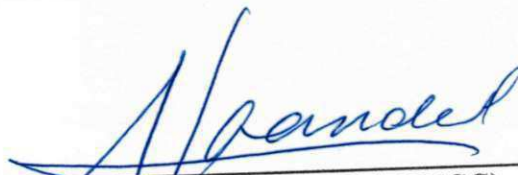
CDU 624:556 (043)

**ESTRATÉGIA OPERACIONAL PARA MAXIMIZAR A PRODUÇÃO DE METANO
EM REATORES UASB TENDO COMO SUBSTRATO VINHOTO**

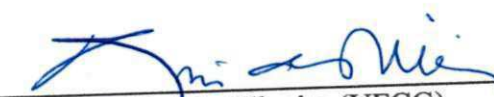
JOSÉ WILLAMS NOGUEIRA DA COSTA

Dissertação aprovada em: 29 / 02 / 2012

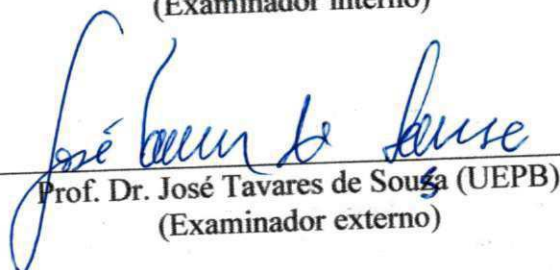
COMISSÃO EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Rui de Oliveira (UFCG)
(Examinador interno)



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

Dedico ao meu filho Pedro Yarlei e a minha esposa Célia, por tudo que representam na minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado o dom da vida, me protegido nos momentos difíceis e guardado minha família nos momentos em que estive ausente;

Aos meus pais, Joaquim Quinhor da Costa (*in memoriam*) e Maria de Fátima Nogueira da Costa, por terem me ensinado o caminho do bem e a perseverar em busca de meus sonhos;

À minha esposa Célia (em especial), pelo amor, carinho, atenção e compreensão além de tudo, por ter depositado em mim toda a confiança necessária para que nosso amor resistisse ao tempo em que tive que me afastar;

Aos meus queridos irmãos: Willianne, Ana Paula, Haianny, Wallace e Haielly, pelo amor, apoio e motivação dedicados a mim durante todo este trabalho, sempre me ajudando a enfrentar as dificuldades impostas pela 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;

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, Carlos Galvão, Iana Alexandra, Mônica Amorim, Rui de Oliveira, Wilson Curi os meus sinceros agradecimentos;

À banca examinadora, Professor Rui de Oliveira e Professor José Tavares, por aceitarem fazer parte da construção desse trabalho;

Aos meus amigos, Adriana, Cirlânio, Cleudivan, Robstânia pela amizade e companheirismo, compartilhando comigo os momentos de felicidade e de dificuldades também;

Aos companheiros de convívio Yuri e Dona Assunção por ter me acolhido em sua casa me dando a oportunidade de fazer parte de sua família, a qual pretendo levar por toda vida. Obrigado;

Aos colegas de PROSAB, Andressa, Andreza, Israel, João, Mariele, Nélia, Sylvania, Thays, Vanessa, Vagner, Vinícius e seu Marcondes pelo companheirismo, amizade, pelos momentos

de descontração e trabalho que de maneira direta contribuíram para a realização desta

pesquisa;

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, procurou-se avaliar uma estratégia operacional para a maximização da produção de metano em reatores UASB tratando vinhoto. Nesse sentido, foram operados quatro reatores UASB (R_1 , R_2 , R_3 e R_4), submetidos a diferentes processos operacionais, sendo que os dois primeiros trabalharam em temperatura ambiente durante 130 dias de operação e os dois últimos em temperatura constante de 37°C durante 60 dias. Os reatores R_1 e R_3 , tidos como reatores referências, foram operados em alta eficiência e os reatores R_2 e R_4 em sobrecarga orgânica no intuito de produzir nesses últimos um lodo rico em bactérias metanogênicas de elevadas taxas de degradação do substrato. A COV máxima alcançada pelo reator R_1 foi de 14 gDQO/L.d, a eficiência do reator variou entre 58% e 92%. O R_2 por outro lado, foi submetido a uma COV de 28 gDQO/L.dia, apresentando uma eficiência média de 48%. Os reatores R_3 e R_4 , alcançaram respectivamente COV máxima de 35 e 45 gDQO/L.dia, apresentando consequentemente eficiência de remoção de DQO de 80 e 65%, respectivamente. O desempenho dos reatores foram comparados com base na carga orgânica volumétrica removida e produção de metano, apresentando dessa forma $COV_{removida}$ máximas de 11, 14, 29 e 31 gDQO/L.dia e produção máxima de metano de 82,9, 97,1, 177,4 e 176,9 respectivamente para os reatores R_1 , R_2 , R_3 e R_4 . As avaliações das características do lodo dos reatores, em função das condições operacionais impostas, foram avaliadas através de testes específicos para os lodos dos reatores R_1 e R_2 . O lodo do reator R_2 teve significativa evolução nos valores de AME, aumentando de 0,44 gDQO-CH₄/gSVT.dia, no início da operação para 0,92 gDQO-CH₄/gSVT.dia no final da operação. O lodo do R_1 , por sua vez, não conseguiu ter o mesmo aumento nos valores de AME quando comparado ao reator R_2 , tendo seu valor máximo em 0,68 gDQO-CH₄/gSVT.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 aos microrganismos fluorescentes no reator operado com alta eficiência de remoção de matéria orgânica.

ABSTRACT

In this thesis, it was tried to evaluate an operational strategy for maximizing the production of methane in UASB reactor treating vinasse. To this end, four UASB reactors were operated (R_1 , R_2 , R_3 and R_4) and subjected to different operational conditions. While the first two were operated at room temperature for 130 days, the latter two were operated at a constant temperature of 37 °C for 60 days. The reactors R_1 and R_3 , taken as reference reactors were operated relatively low load at high efficiency, whereas reactors R_2 and R_4 were overloaded with organic material in order to produce a sludge rich in methanogenic bacteria for high degradation rates of the substrate. The maximum volumetric organic load (VOC) attained in reactor R_1 was 14 gCOD / L.d, with an efficiency of organic material removal in the reactor ranging between 58% and 92%. R_2 on the other hand, showed a VOC of 28 gCOD/L.d. with an average efficiency of 48%. Reactors R_3 and R_4 , reached a maximum VOCs of 35 and 45 gCOD / L.dia respectively, with COD removal efficiencies of 80 and 65% respectively. The performance of the reactors was compared with regard to removed volumetric organic load and methane production. The maximum $VOC_{removed}$ were 11, 14, 28 And 31 gCOD / L.dia and the maximum methane productions were 82,9, 97,1, 177.4 and 176.9 respectively for the reactors R_1 , R_2 , R_3 and R_4 . The characteristics of the sludge as a function of imposed operating conditions in the reactor were assessed by specific tests for reactors R_1 , R_2 . The sludge reactor R_2 had significant changes in the SMA (specific methanogenic activity) values of SMA, rising from 0.44 gCOD-CH₄/gSVT.d at the beginning of the operation to 0.92 gCOD-CH₄/gSVT.d at the end of the operation period. The sludge of R_1 in turn did not have the same increase in SMA values, exhibiting a maximum at 0.68 gCOD-CH₄/gSVT.d. This shows that the operational strategy of maintaining a UASB reactor overloaded, favoured the growth of a group of organisms with high rates of substrate degradation, which were shown to be superior to microorganisms developing in the reactor operated with high removal efficiency of organic matter. However during the trial period there was a loss of sludge in the reactor R_2 , so that the methane production capacity did not increase in proportion to the increase in SMA. It was not possible to identify the reason for the loss of sludge.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Figura 3.1** - Fluxograma do processo de fabricação do álcool a partir da cana-de-açúcar..... 6
- Figura 3.2** - Seqüência do processo de digestão anaeróbia de macromoléculas complexas.. 12
- Figura 3.3** - Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato..... 13
- Figura 3.4** - Representação gráfica da taxa de crescimento específico em função da concentração de substrato para as metanogênicas dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanosaeta*..... 16

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

- Figura 4.1** - Desenho esquemático de uma unidade UASB usada na pesquisa..... 28
- Figura 4.2** - Fotografia do sistema monitorado..... 29
- Figura 4.3** - Local de coleta do vinhoto – Açude de armazenamento do vinhoto na USINA Triunfo, Areia – PB..... 31
- Figura 4.4** - Representação gráfica do ajuste dos valores experimentais para taxa de consumo do substrato em função da concentração, ao modelo cinético conforme a equação de Monod..... 36

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Figura 5.1** - Variação do Tempo de Detenção Hidráulica dos Reatores R_1 e R_2 , durante o período de operação..... 41
- Figura 5.2** - Carga orgânica volumétrica aplicada do Reator R_1 e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica..... 44
- Figura 5.3** - Carga orgânica volumétrica aplicada do Reator R_2 e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica..... 44
- Figura 5.4** - Carga Orgânica Volumétrica removida dos reatores R_1 e R_2 45
- Figura 5.5** - Avaliação da AME do lodo dos reatores R_1 e R_2 tendo como substrato vinhoto, acetato de sódio e uma mistura de vinhoto e acetato, em diferentes frascos de reação..... 49
- Figura 5.6** - Representação gráfica da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo para os reatores R_1 e R_2 51

Figura 5.7 -	Representação gráfica das velocidades de sedimentação estorvadas em função da concentração de sólidos dos lodos dos reatores R ₁ e R ₂	53
Figura 5.8 -	Ajuste dos parâmetros cinéticos teóricos aos valores experimentais.....	54
Figura 5.9 -	Carga orgânica volumétrica aplicada do Reator R ₃ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.....	56
Figura 5.10 -	Carga orgânica volumétrica aplicada do Reator R ₄ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.....	57
Figura 5.11 -	Comparação entre as Cargas Orgânicas Volumétricas removidas dos reatores R ₃ e R ₄ no decorrer de toda a fase experimental do sistema.....	58
Figura 5.12 -	Representação Gráfica das constantes de sedimentabilidade de Vesilind para os reatores R ₃ e R ₄	61
Figura 5.13 -	Representação gráfica das velocidades de sedimentação estorvadas em função da concentração de sólidos dos lodos dos reatores R ₃ e R ₄	62

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 3.1	- Valores médios e desvio padrão, das características da vinhoto de caldo de cana e melaço de cana.....	8
Tabela 3.2	- Evolução da regulamentação da disposição do vinhoto.....	9
Tabela 3.3	- Vias metabólicas da metanogênese e microrganismos associado.....	15
Tabela 3.4	- Valores das constantes cinéticas de Vesilind para diferentes características de sedimentabilidade e concentração máxima para uma velocidade ascendente do líquido de 1 m.h ⁻¹	21

CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS

Tabela 4.1	- Dimensões dos reatores UASB – Y	30
Tabela 4.2	- Variação da concentração de DQO da vinhoto “ <i>in natura</i> ”, durante o período de armazenamento.....	32
Tabela 4.3	- Características do lodo inoculado em cada fase de operação.....	32
Tabela 4.4	- Determinação do volume e massa de lodo inoculado nos reatores no início da operação.....	33
Tabela 4.5	- Variáveis analisadas e metodologia empregada para determinação.....	33

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.1	- Biodegradabilidade do vinhoto Teste 1.....	40
Tabela 5.2	- Biodegradabilidade do vinhoto Teste 2.....	40
Tabela 5.3	- Quantificação da produção diária de metano, DQO teórica correspondente ao CH ₄ produzido e Carga Orgânica removida diária pelos reatores durante o mesmo período de medição do metano produzido.....	46
Tabela 5.4	- Quantificação da biomassa do interior dos reatores no decorrer de toda fase experimental.....	47
Tabela 5.5	- Evolução da Atividade Metanogênica Especifica (gDQO-CH ₄ /gSVT.dia) dos lodos dos reatores, no início e no decorrer da operação.....	48
Tabela 5.6	- Valores referentes ao teste de sedimentabilidade, do lodo do reator R ₁ (a) e R ₂ (b).....	51

Tabela 5.7	-	Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade.....	52
Tabela 5.8	-	Velocidades ascensionais (m/h) limites (velocidades estorvadas) para concentrações 5 a 50 gST/l.....	52
Tabela 5.9	-	Valores referentes ao teste para determinação da constante (K_s) e a taxa máxima de utilização do substrato os lodos extraídos dos reatores R_1 e R_2	55
Tabela 5.10	-	Produção de CH_4 dos reatores R_3 e R_4 em g CH_4 /dia.....	59
Tabela 5.11	-	Características do lodo no interior dos reatores R_3 e R_4 avaliado no início e no final da operação e quantificação da biomassa expulsa medida nas duas últimas semanas de operação.....	59
Tabela 5.12	-	Valores referentes ao teste de sedimentabilidade, dos lodos dos reatores R_3 e R_4	61
Tabela 5.13	-	Valores das velocidades estorvadas (m/h), referente as constantes de sedimentação dos lodos dos reatores R_3 e R_4 para concentrações de 80 a 170 gST/L.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Alcalinidade de Bicarbonatos
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AME	Atividade Metanogênica Específica
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
μ_m	Taxa máxima de crescimento específico (d^{-1});
c	Crescimento bacteriano;
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
COV _{removida}	Carga Orgânica Volumétrica Removida
Cu	Cobre
DBO	Demanda Bioquímica do Oxigênio
DQO	Demanda Química do Oxigênio
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários
Fe	Ferro
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
HAc	Ácido acético
Kg	Kilograma
K _m	constante de utilização do substrato
K _S	Constante de meia saturação de Monod.
K _{Total}	Potássio Total
m	Metro
m ²	Metro Quadrado
m ³	Metro Cúbico
mg	Miligrama
MINTER	Ministério de Estado do Interior
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio

$N_{\text{Total Kjeldahl}}$	Nitrogênio Total Kejedahl
pH	Potencial Hidrogeniônico
PROALCOOL	Programa Nacional do Álcool
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
P_{Total}	Fósforo Total
R_1	Reator 1
R_2	Reator 2
R_3	Reator 3
R_4	Reator 4
r_s	Taxa de utilização do substrato
S	Concentração de substrato
S_{Total}	Enxofre Total
SVT	Sólidos Voláteis Totais
T	Temperatura
TCO	Taxa de Carregamento Orgânico
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
Zn	Zinco

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS.....	XIV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Características do vinhoto.....	5
3.1.1 Tratamento e disposição do vinhoto.....	8
3.2 Digestão Anaeróbia.....	11
3.2.1 Processos produtores de metano.....	11
3.2.2 Processos de redução de sulfato.....	12
3.3 Arquéias metanogênicas.....	13
3.3.1 Características cinética dos gêneros <i>Methanosaeta</i> e <i>Methanosarcina</i> e sua influência no desempenho de digestores anaeróbios.....	15
3.4 Métodos avaliativos da qualidade do lodo de digestores UASB.....	18
3.4.1 Atividade Metanogênica Específica (AME).....	18
3.4.2 Sedimentabilidade.....	20
3.5 Tratamento anaeróbio do vinhoto.....	21
3.5.1 Digestores anaeróbios utilizados no tratamento do vinhoto.....	22
3.6 Considerações Finais.....	24
CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS.....	26
4.1 Estratégia Operacional e descrição metodológica de operação dos reatores.....	26
4.1.1 Reatores em Temperatura Ambiente.....	26
4.1.2 Reatores em Temperatura constante de 37°C.....	27
4.2 Concepção do sistema.....	27
4.3 Água residuária – Vinhoto.....	30

4.3.1 Alimentação.....	31
4.4 Caracterização e inoculação dos reatores UASB. R₁, R₂ R₃ R₄.....	32
4.5 Análises físico-químicas.....	33
4.6 Caracterização da biomassa.....	33
4.6.1 Atividade Metanogênica Especifica – AME.....	34
4.6.2 Estimativa dos parâmetros cinéticos.....	34
4.6.3 Sedimentabilidade.....	36
4.7 Produção de lodo.....	37
4.8 Produção de Metano.....	38
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Considerações sobre o vinhoto.....	39
5.1.1 Biodegradabilidade do vinhoto.....	39
5.2 Desempenhos dos reatores Sob temperatura ambiente.....	40
5.2.1 Considerações sobre o sistema.....	40
5.2.2 Comportamento dos reatores e eficiência de remoção de DQO em função da COV.....	42
5.2.3 Caracterização da biomassa presente nos reatores.....	46
<i>Atividade Metanogênica Específica (AME) dos lodos dos reatores UASB R₁ e R₂..</i>	48
<i>Sedimentabilidade dos lodos dos reatores UASB R₁ e R₂.....</i>	50
5.3.4 Determinação dos parâmetros cinéticos aparentes do lodo dos reatores R ₁ e R ₂	53
5.4 Desempenhos dos reatores Sob temperatura constante de 37°C.....	55
5.4.1 Caracterização da biomassa presente nos reatores.....	59
<i>Sedimentabilidade dos lodos dos reatores UASB R₃ e R₄.....</i>	60
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	63
CAPÍTULO 7 – RECOMENDAÇÕES.....	65
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial no setor sucroalcooleiro exercendo liderança em todos os segmentos: cana-de-açúcar, açúcar e álcool (Ribas, 2006). De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), estima-se para a safra 2011/2012 pelo levantamento feito em dezembro do ano de 2011, uma produção de 571.471,0 mil toneladas de cana moída sendo que desse montante 47,3% serão destinados à produção de açúcar. Para a produção de etanol serão esmagadas 287,6 milhões de toneladas de cana, alcançando com isso uma produção de 22.857,6 bilhões de litros de etanol.

No que se refere à produção de álcool, no Brasil o crescimento da produção nesse setor foi estimulada a partir dos anos 70 com a criação do Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL, pelo o decreto 76.593/95, tendo como objetivo principal substituir parte do consumo de gasolina por álcool. O PROALCOOL foi criado com a intenção de reduzir as importações de petróleo. De acordo com a União da Indústria de cana-de-açúcar (ÚNICA, 2009) estima-se para 2012 que o número de carros bicombustíveis represente mais de 50% da frota nacional, com mais de 7 milhões de carros *flex fuel*, em circulação, podendo chegar a 65% em 2015.

Como qualquer outro processo industrial a agroindústria sucroalcooleira produz uma grande quantidade de resíduos, alguns considerados subprodutos, como: bagaço, tortas de filtro e vinhoto (WILKIE, 2000). A grande preocupação da indústria sucroalcooleira com relação ao vinhoto é quanto à grande quantidade gerada, como também, a alta concentração de matéria orgânica e nutrientes presentes. Gerado numa proporção média de 12,5 litros por litro de álcool produzido, o vinhoto possui uma concentração de matéria orgânica de aproximadamente 32 gDQO/L, baixo pH (cerca de 3,5), alta temperatura (em torno de 90°C) e elevadas concentrações de nitrogênio (350 mgN_{Total}/L), potássio (1000 mg/L de K) e fósforo (150 mg/L de P_{Total}), (VAN HAANDEL, 2000)

O vinhoto representa um efluente industrial de alto poder poluidor, necessitando de tratamento para redução da carga poluidora. Entre as alternativas de tratamento, a digestão

anaeróbia pode ser considerada como uma das alternativas mais adequadas ao tratamento do vinhoto, uma vez que produz metano, valioso pelo seu alto poder calorífico podendo ser transformado em energia elétrica e dessa forma uma atrativa fonte de energia renovável.

De acordo com o levantamento feito por Van Haandel (2000), sobre o potencial energético dos subprodutos de destilarias de álcool, o Brasil apresenta, em relação ao biogás gerado através da digestão anaeróbia do vinhoto e para uma produção anual de álcool de 13×10^9 L, um potencial de energia elétrica de 600 a 700 MW durante o ano inteiro. Tendo em vista, que a produção de álcool no Brasil, atualmente, mais que dobrou, o potencial segue a mesma proporção, sendo aproximadamente 1400 MW. Nesse mesmo trabalho o autor estimou o volume de um digestor UASB para tratar vinhoto gerado por uma destilaria de porte médio (tipicamente 120.000 l/dia de álcool), como sendo estimado um volume de 3000 m^3 . Para essa estimativa o autor adotou valores de carga orgânica volumétrica (COV) de 20 kgDQO/L.dia e uma eficiência de remoção de DQO de 90%.

Na prática do tratamento anaeróbio do vinhoto em reatores UASB, vários autores avaliaram valores de COV, bem próximos ao valor adotado por Van Haandel (2000), como Souza *et al.* (1992), Harada *et al.* (1996) e Driessem *et al.* (1994), estudaram o desempenho de reatores UASB no tratamento do vinhoto, alcançando taxas de carregamento orgânico, respectivamente de 25, 22 e 23,5 kgDQO/ m^3 .dia.

A estabilidade de um reator anaeróbio, sobretudo seu desempenho, está diretamente ligado à comunidade metabólica predominante (YU *et al.*, 2005), mais especificamente ao consórcio metanogênico.

Entre as arqueias metanogênicas normalmente *Methanosaeta* sp. costuma prevalecer em digestores anaeróbios devido a sua alta afinidade por acetato (FERNANDES *et al.*, 2000; ABREU, 2007), tendo em vista que sempre se buscou nesses reatores eficiência na remoção de matéria orgânica. No entanto, é conhecida também a baixa taxa de crescimento desse grupo de metanogênicas (μ_m de $0,2 \text{ d}^{-1}$, YU *et al.*, 2005), impossibilitando na maioria das vezes a operação de reatores com elevadas taxas de carregamento orgânico (TCO). Sobrecarga orgânica é um problema freqüente na digestão anaeróbia, uma vez que leva ao acúmulo de ácidos graxos, por conta da baixa taxa de crescimento do consórcio metanogênico em comparação com as bactérias acidogênicas levando, deste modo, os reatores anaeróbios a um processo de instabilidade operacional (AQUINO, 2005). Levando em consideração estes aspectos, digestores anaeróbios, convencionalmente são operados sob baixas Taxas de

Carregamento Orgânico (TCO), para evitar sobrecarga orgânica, e elevados tempos de retenção de sólidos, para evitar o arraste da comunidade metanogênica.

Por outro lado é relatado na literatura que 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, em comparação às *Methanosaeta*, que possuem tempo de duplicação da ordem de 3,2 a 6 dias e tendem a ser afetadas por choque pH da ordem de 0,5 unidades (DEMIREL & SCHERER, 2008; YU *et al.*, 2005, CHEN *et al.*, 2008). O gênero *Methanosarcina* pode usar tanto a via acetotrófica como a hidrogenotrófica para produzir metano, porém, possui baixa afinidade por acetato, levando os digestores anaeróbios a apresentarem baixa eficiência de remoção de matéria orgânica, quando as espécies pertencentes a esse gênero são predominantes.

Na prática de destilarias de álcool, o importante é que se produza muito metano por unidade de volume do digestor anaeróbio, uma vez que a construção do reator é o principal item de custo financeiro da implementação de produção de energia a partir do vinhoto. A eficiência da digestão anaeróbia, até certo ponto, é uma consideração secundária, uma vez que não afeta o uso principal do seu uso, a de fertilização dos canaviais com seus nutrientes. Portanto é mais importante ter um digestor de alta produtividade do que um digestor de alta eficiência de remoção de material orgânico. Nesse contexto, neste trabalho procurou-se estabelecer uma estratégia operacional, para desenvolver um lodo em reatores UASB com uma comunidade metanogênica com uma elevada atividade no que se refere à produção de metano e, assim, aumentar a rentabilidade da produção de biogás através do tratamento anaeróbio do vinhoto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o desempenho de reatores UASB sob uma estratégia operacional de sobrecarga orgânica para maximizar a taxa de digestão anaeróbia de material orgânico e, conseqüentemente, de produção de metano, tendo vinhoto como substrato, mediante a seleção natural de um lodo com elevada atividade metanogênica específica e sedimentabilidade.

2.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer condições operacionais ideais à predominância de microrganismos metanogênicos com elevadas taxas de utilização do substrato em reatores UASB.
- Avaliar e comparar o desempenho e a evolução da atividade metanogênica específica do lodo de UASB mantido sob sobrecarga orgânica e outros mantidos sob cargas compatíveis com sua capacidade de digestão.
- Estimar e comparar as constantes cinéticas de degradação do vinhoto pelos lodos gerados nos reatores submetidos a diferentes processos operacionais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica feita sobre as características do vinhoto de cana-de-açúcar, bem como o uso desse subproduto para produção de energia na forma de biogás através da digestão anaeróbia. Será feita uma abordagem sobre diferentes configurações de reatores anaeróbios usados no tratamento de vinhoto, com principal atenção ao uso de reatores do tipo UASB (do inglês, upflow anaerobic sludge blanket). 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 Características do vinhoto

A demanda de etanol tem aumentado significativamente no mundo nos últimos anos, influenciada principalmente pela crescente valorização de combustíveis alternativos e a crescente demanda de fontes limitadas de energia não renováveis. De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), estima-se para a safra 2011/2012 com base em levantamento feito em dezembro do ano de 2011, uma produção de 571.471,0 mil toneladas de cana moída sendo que desse montante 47,3% serão destinado à produção de açúcar. Para a produção de etanol serão esmagadas 287,6 milhões de toneladas de cana, alcançando com isso uma produção de 22.857,6 bilhões de litros de etanol.

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma do processo integrado da fabricação de álcool a partir da cana-de-açúcar, incluindo o tratamento do vinhoto, a produção de energia e vapor através do biogás gerado.

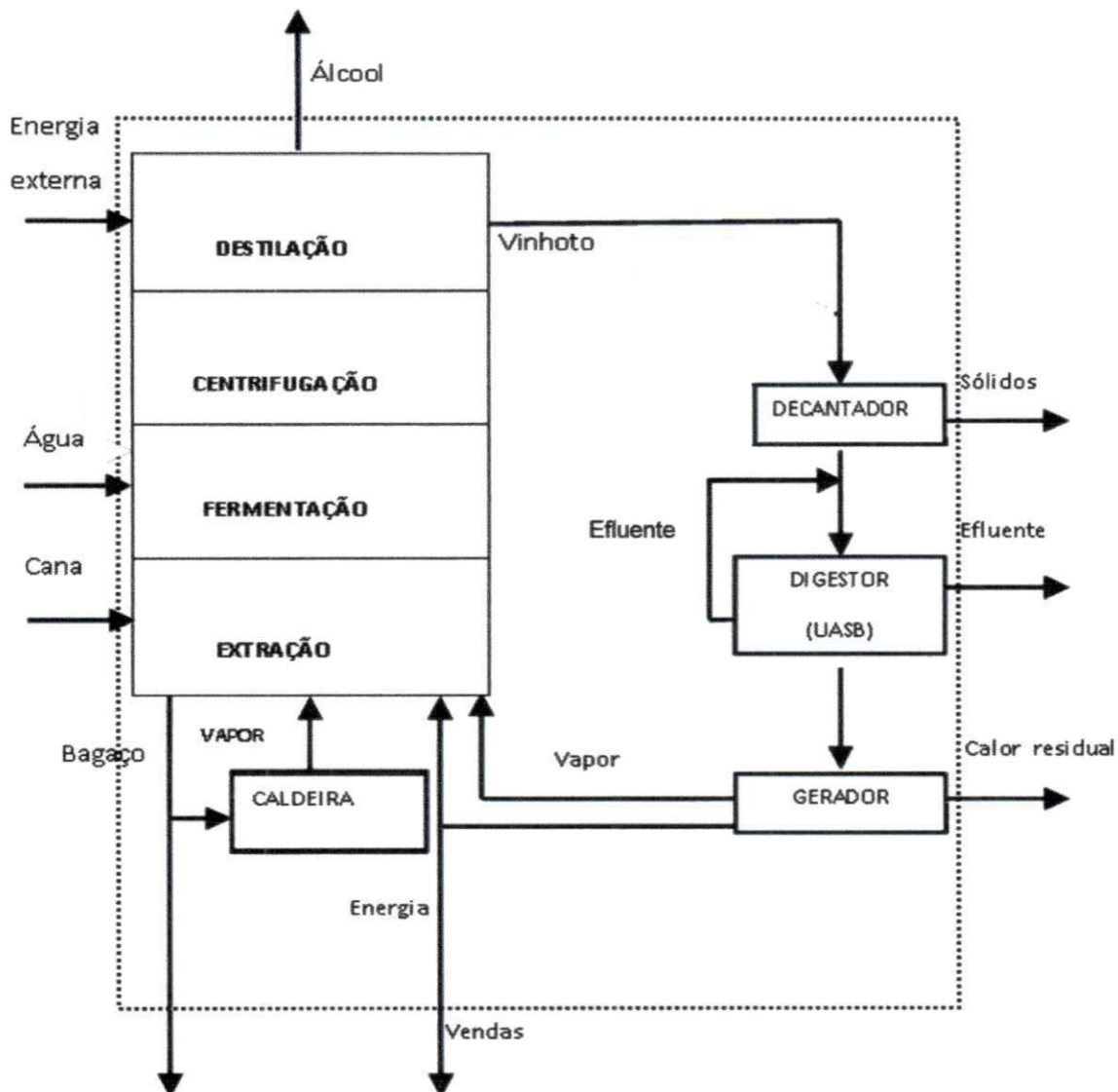


Figura 3.1: Fluxograma do processo de fabricação do álcool a partir da cana-de-açúcar. Fonte: adaptado de VAN HAANDEL, 2000.

Assim que chega à usina a cana é lavada, pesada 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.

Nas destilarias autônomas o caldo de cana é fermentado diretamente para álcool. No processo de fabricação do álcool, após ser purificado para remoção das impurezas, o caldo da cana é pasteurizado para posterior fermentação. 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)

Como qualquer outro processo industrial, o de fabricação de álcool gera uma grande quantidade de resíduos. Os principais subprodutos gerados nas usinas são: bagaço (resíduo gerado através do esmagamento da cana para retirada do caldo), torta de filtro (lama proveniente da clarificação do caldo), melaço (resíduo final da cristalização do açúcar) e vinhoto (também conhecido como restilo, vinhaça, garapão, etc.) (WILKIEI *et al.*, 2000).

A composição do vinhoto é variável, dependendo do processo de destilação do vinho, da qualidade do sistema usado no preparo do mosto, da composição da matéria prima, do método de fermentação empregado como também da forma como é conduzida a fermentação alcoólica, a cepa de leveduras utilizadas, na forma de destilação, região de cultivo e época de amostragem, também influenciam nas características do vinhoto. (SILVA E ORLANDO FILHO, 1981 *apud* VIANA, 2006).

Segundo Wilkie *et al.* (2000), o vinhoto é a água residuária formada na proporção média de 12,5 litros para cada litro de álcool destilado e sua produção e composição dependem da natureza e do processo de produção do etanol, considerando-se a água utilizada para limpeza dos fermentadores e o sistema usado no preparo do mostro, entre outros. No geral, de acordo com o mesmo autor o potencial poluidor expresso em DQO pode chegar a 100g/l. Na Tabela 3.1 são apresentados os valores médios, das características do vinhoto de diferentes matérias-primas.

O vinhoto geralmente possui cor marrom clara com sólidos totais variando entre 2 e 4%, quando é proveniente de caldo de cana-de-açúcar. No vinhoto da fermentação de mel residual a concentração de sólidos varia de 5 a 10 % e o mesmo possui cor marrom escura. De maneira geral o vinhoto é composto, em sua maioria, de matéria orgânica e minerais destacando-se potássio e cálcio (FERREIRA & MONTEIRO, 1986 *apud* Ribas, 2006). 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).

Tabela 3.1: valores médios e desvios padrões das características do vinhoto de caldo de cana e melaço de cana.

Parâmetro	Caldo de Cana	Melaço de Cana
Produção de vinhoto/etanol (L/L)	16,3 ± 5,3	14 ± 3,3
DBO (g/L)	16,7 ± 3,4	39,0 ± 10,8
DQO (g/L)	30,4 ± 8,2	84,9 ± 30,6
DQO/DBO	1,96 ± 0,35	2,49 ± 0,57
N _{Total} Kjeldahl (mg/L)	628 ± 316	1.229 ± 639
P _{Total} (mg/L)	130 ± 110	187 ± 350
K _{Total} (mg/L)	1.952 ± 1.151	5.124 ± 3.102
S _{Total} (mgSO ₄ ⁻²)	1.356 ± 1.396	3.478 ± 2.570
pH	4,04 ± 0,49	4,46 ± 0,35

Fonte: Wilkie *et al.* (2000)

Como observado na Tabela 3.1, o vinhoto, de um modo geral, apresenta características como alta temperatura, cerca de 90°C, pH baixo e alta concentração de sólidos em suspensão, entre outros, que impossibilitam seu lançamento direto em corpos aquáticos, em virtude principalmente da grande concentração de material orgânico. Porém analisando a relação DQO/DBO, pode-se observar que uma boa parte do material orgânico presente no vinhoto é constituída de material biologicamente degradável. Esse é um dado de bastante relevância, abrindo a possibilidade da utilização de processos anaeróbios para transformação do material orgânico em um produto gasoso, o metano, que se desprende da fase líquida e pode ser capturado e usado.

3.1.1 Tratamento e Disposição do Vinhoto

Como apresentado anteriormente sobre as características físicas e químicas do vinhoto, seja ele de qualquer matéria prima, o mesmo apresenta uma complexidade em sua

composição que torna inadequado o seu descarte em determinadas áreas e, principalmente, seu lançamento em corpos aquáticos.

Em todo o mundo autoridades estabelecem normas que regulamentam a disposição de efluentes, seja esse de origem doméstica ou industrial. Com mais especificidade ao lançamento de vinhoto, no Brasil, desde a expansão da produção de álcool incentivado pelo PROALCOOL, em 1970, algumas normas foram criadas, tendo em vista o aumento substancial da produção de vinhoto e seu alto poder poluidor principalmente quando lançado em corpos aquáticos (CORAZZA, 2006).

Tabela 3.2: Evolução da regulamentação da disposição do vinhoto.

Legislação	Atribuição
Portaria MINTER nº 323 de 29/11/1978	Proíbe o lançamento (direto ou indireto) do vinhoto nos mananciais superficiais. Obriga as destilarias a apresentar projetos para implantação de tratamento de vinhoto.
Portaria MINTER nº 158 de novembro de 1980	Estende a Portaria anterior às demais águas residuárias e efluentes líquidos das destilarias, criando prazos e procedimentos legais para elaboração e implementação de projetos de sistemas de tratamento e/ou utilização do vinhoto. Vincula obtenção de financiamentos ou incentivos governamentais à existência e aprovação desses projetos.
Resolução CONAMA nº 0002 de 05/06/1984	Determina a realização de estudos e apresentação de projeto de resolução contendo normas para controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana.
Resolução CONAMA nº 0001 de 23/01/1986	Obrigatoriedade da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou qualquer ampliação efetuada nas já existentes.
Lei nº 6.134 de 02/06/1988, art. 5º, do Estado de São Paulo.	Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas
Norma CETESB, P4.231 de Dezembro de 2006.	Estabelece os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça, 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 nº 323, de 29/11/1978, proibiu, a partir da safra 1978/1979, o lançamento de vinhoto *in natura* nos mananciais superficiais, incorrendo em multa a usina que violasse essa proibição. Hoje, a mais recente norma que estabelece padrões para a disposição de efluentes seja domésticos ou industriais é a Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre condições, 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.

De acordo com Pinto (1999), em linhas gerais, a respeito da destinação do vinhoto, observam-se os seguintes conjuntos de tratamentos possíveis: 1) concentração do resíduo a cerca de 60% de sólidos totais, permitindo uma diminuição do seu volume, e assim, o uso como fertilizante, a transformação em proteína para ração ou mesmo a incineração; 2) fermentação ou digestão tanto aeróbia quanto anaeróbia, para a obtenção de concentrado de levedos e bactérias com alto teor protéico no processo aeróbio, e gás metano e fertilizante no anaeróbio; 3) aplicação “*in natura*” na lavoura como fertilizante.

Em linhas gerais 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% da DQO;

OSMOSE REVERSA – O vinhoto é passada sob pressão por uma membrana. É um processo que tem uma alta demanda energética, mas que pode remover até 90% 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 melão, 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;

REATORES ANAERÓBIOS – Processo caracterizado pela degradação da matéria orgânica em ambientes sem presença de oxigênio, esse processo é vantajoso pelo aproveitamento do biogás gerado; e

FERTIRRIGAÇÃO – o vinhoto *in natura* é reutilizado no canavial para reaproveitamento do nitrogênio, fósforo e potássio.

3.2 Digestão Anaeróbia

3.2.1 Processos produtores de metano

A digestão anaeróbia é um processo biológico, que ocorre na ausência de oxigênio livre, no qual diversas populações de bactérias convertem a matéria orgânica numa mistura de gases como metano, dióxido de carbono, nitrogênio, amônia, sulfeto de hidrogênio e vapor de água (BOE, 2006).

Altas taxas de carga orgânica e baixa produção de lodo estão entre as muitas vantagens que os processos anaeróbios apresentam em relação aos processos aeróbios de tratamento. Mas o recurso preponderante que é sem dúvida, o fator determinante para a maior aplicação de processos anaeróbios é o baixo custo de implantação e manutenção dos digestores como também, produção de energia renovável na forma de metano, podendo substituir fontes de combustíveis fósseis, tendo efeito positivo direto relativo a redução dos gases do efeito estufa (BATSTONE, 2002).

A digestão anaeróbia é um processo que se divide em quatro fases. Em cada etapa age um grupo específico de microrganismos, num efeito em cadeia, onde em uma etapa são gerados os produtos intermediários do estágio seguinte. Idealmente, num reator anaeróbio as etapas deveriam ocorrer simultaneamente e com a mesma velocidade a fim de evitar distúrbios que poderiam levar a colapso do reator (ALQUINO, 2005).

O primeiro passo da digestão anaeróbia é a hidrólise, onde as moléculas orgânicas maiores e mais complexas são hidrolisadas para monômeros (METCALF & EDDY, 1979), por exemplo, aminoácidos, monossacarídeos e ácidos graxos, pequenas partículas que possam atravessar a parede das bactérias fermentativas. Em uma segunda etapa os monômeros formados durante a hidrólise são convertidos, por bactérias acidogênicas, a ácidos graxos de cadeia curta, alcoóis e cetonas, acetato, CO₂, H₂. Posteriormente os produtos formados na fase acidogênica são convertidos em acetato de H₂ e CO₂ durante o acetogênese e, por último, a

metanogênese (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; METCALF & EDDY, 2002). A Figura 3.2, apresenta a seqüência da digestão anaeróbia de macromoléculas complexas.

A etapa final e mais importante da digestão anaeróbia, a metanogênese, é designado por arqueias metanogênicas, que convertem os produtos da acetogênese em metano e dióxido de carbono. Na metanogênese ocorrem dois grupos principais responsáveis pela produção de metano. Um grupo formado por metanogênicas acetotróficas ou acetoclásticas, que formam metano a partir da clivagem do acetato, sendo responsável por cerca de 60 a 70% de toda produção de metano e um outro grupo formado por organismos hidrogenotróficos que utilizam como fonte de carbono CO_2 e hidrogênio como doador de elétrons, liberando H_2O . (YU *et al.*, 2005; CHERNICHARO, 2007).

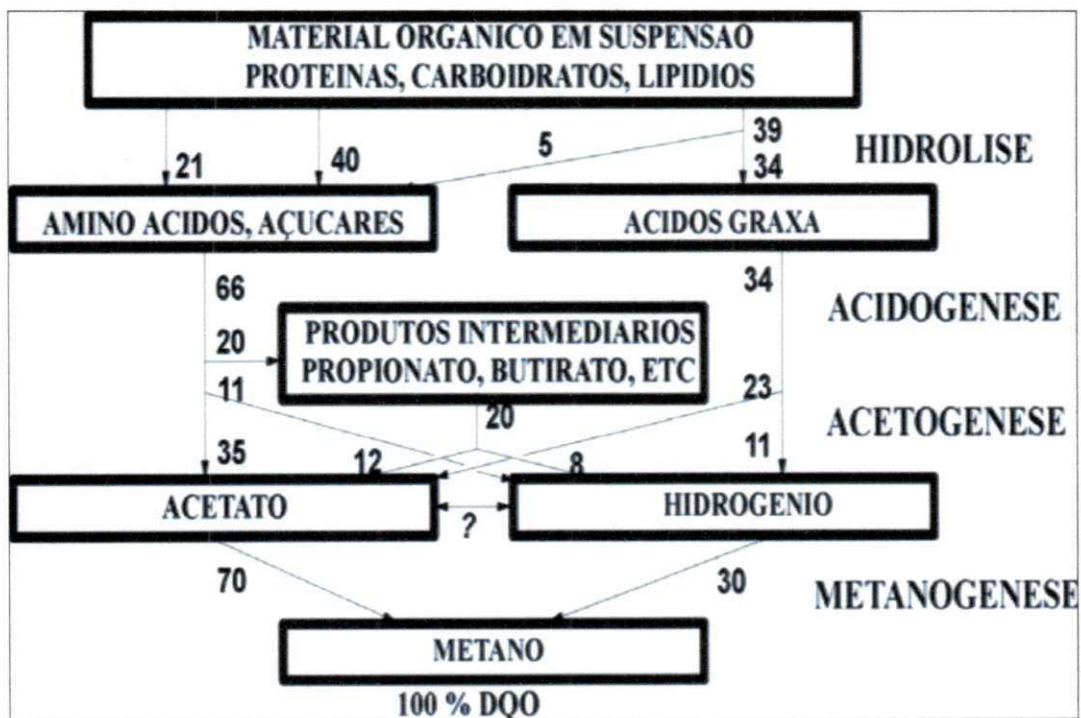


Figura 3.2: Seqüência do processo de digestão anaeróbia de macromoléculas complexas (os números referem-se a percentagens, expressas como DQO). Fonte: VAN HAANDEL e LETTINGA (1994).

3.2.2 Processos de redução de sulfato

Os reatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias são ecossistemas complexos nos quais há numerosas espécies de microrganismos. Em tais condições de diversidade microbiana, com a presença de sulfato na água residuária, muitos dos compostos intermediários, formados através das rotas metabólicas passam a ser utilizados pelas Bactérias

Redutoras de Sulfato (BRS), formando sulfetos, provocando uma alteração das rotas metabólicas no digestor anaeróbio, (CHERNICHARO, 2007).

A redução de sulfato pode causar diversos problemas nos processos de tratamento anaeróbio, pois, por um lado, BRS concorrem diretamente com os microrganismos produtores de metano, reduzindo o rendimento energético do processo, por outro lado, o biogás produzido contém, normalmente, altos teores de sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás altamente tóxico, malcheiroso e corrosivo (GRANADO, 2003). Além disso, os sulfetos são fortes inibidores da metanogênese e exercem alta demanda de oxigênio no efluente (SARTI, 2008; PAULA JR e FORESTI, 2009). Na Figura 3.3 é apresentada a seqüência metabólica do processo de digestão anaeróbia, incluindo o processo de redução de sulfato.

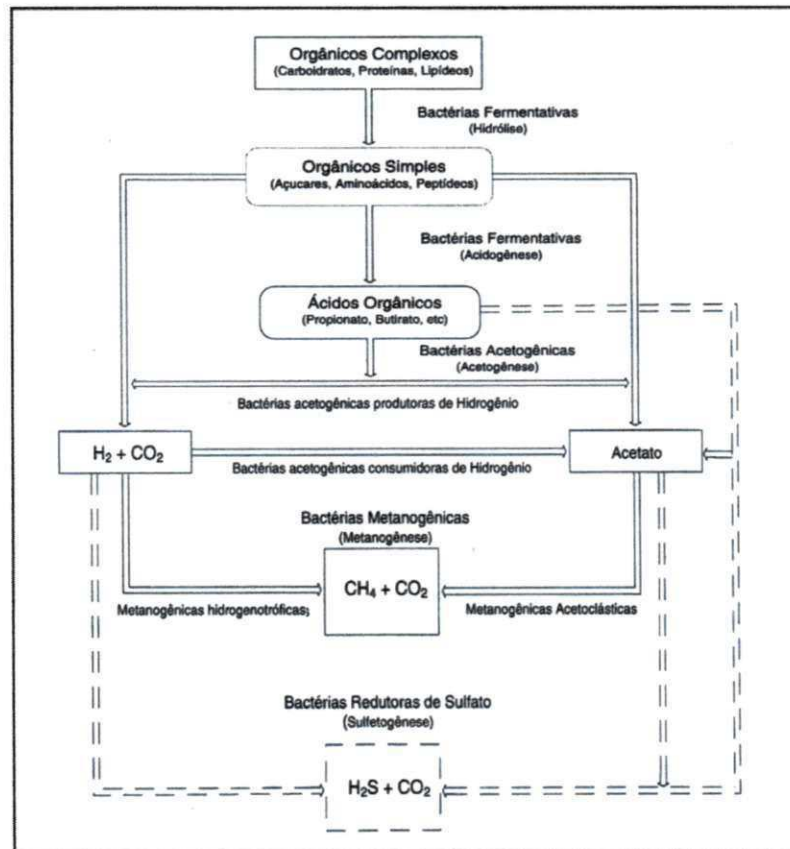


Figura 3.3: Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato. Fonte: CHERNICHARO (2007).

3.3 Arquéias metanogênicas

As arqueias metanogênicas, consideradas um subgrupo do domínio *Archaea*, são microrganismos anaeróbios obrigatórios, que requerem condições anaeróbias de crescimento e, altamente redutoras, necessitam de um potencial redox extremamente baixo (VAZOLLER *et al.*, 1999). Atuam no passo final de consórcios microbianos presentes em sedimentos

aquáticos, pântanos, gêiseres, interior de árvores e sistemas de tratamento de resíduos, como biodigestores anaeróbios e aterros sanitários. Sob o ponto de vista ecológico, o metabolismo metanogênico é dependente da presença de outros microrganismos, cuja atividade no meio anaeróbio gera os precursores para a metanogênese (VAZOLLER *et al.*, 1999).

As metanogênicas podem habitar ambientes com condições extremas, sendo encontradas em faixas de temperaturas entre 0°C e 100°C, com representantes psicrófilos, mesofílicos, termofílicos e hipertermófilos. Em relação à resistência a NaCl, foram encontrados representantes de arqueias em ambientes que vão de águas doces a hipersalinas, além disso, podem sobreviver em faixas de pH variando entre moderadamente ácidos até pH acima de 9 (VICK, 2010).

As arqueias metanogênicas são os principais representantes do filo Euryarchaeota, compreendendo quatro classes (Metanobactéria, Methanococci, Methanofyri e Methanomicrobia) e suas respectivas ordens (Methanobacteriales, Methanococcales, Methanopyrales, Methanomicrobiales e Methanosarcinales. (VAZOLLER *et al.*, 1999; YU *et al.*, 2005;).

Apesar de diversificadas em termos filogenéticos, as metanogênicas utilizam um número muito pequeno de substratos para produção de metano, algumas espécies limitadas a um único substrato. Os substratos mais comuns para metanogênese incluem CO₂/H₂, acetato, formiato, metilaminas, metanol, dimetilsulfetos caracterizando, dessa forma, as diferentes vias de produção de CH₄, usadas pelas arqueias metanogênicas (VICK, 2010). Na Tabela 3.3 estão apresentadas as principais vias de produção de CH₄, como também as ordens de metanogênicas envolvidas no processo. 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)

Tabela 3.3: Vias metabólicas da metanogênese e microrganismos associados.

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

3.3.1 Características cinéticas dos gêneros *Methanosaeta* e *Methanosarcina* e sua influência no 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 3.1 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).

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_c = Y \left(\frac{dS}{dt}\right)_u = \mu_m X = \mu_m \frac{XS}{(K_S + S)} \quad (3.1)$$

Onde:

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

X = Concentração de microorganismos (mgSVS.L^{-1});

S = Concentração de substrato (mgDQO.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 $\mu_x = \mu_{\text{máx}}/2$ (mg.L^{-1});

c = Crescimento bacteriano;

u = Utilização do material.

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. Nesse contexto, mensuráveis parâmetros metabólicos, tais como a concentração de substrato residual no efluente e produção de metano estão intimamente ligados à comunidade metabólica predominante (YU *et al.*, 2005). 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*.

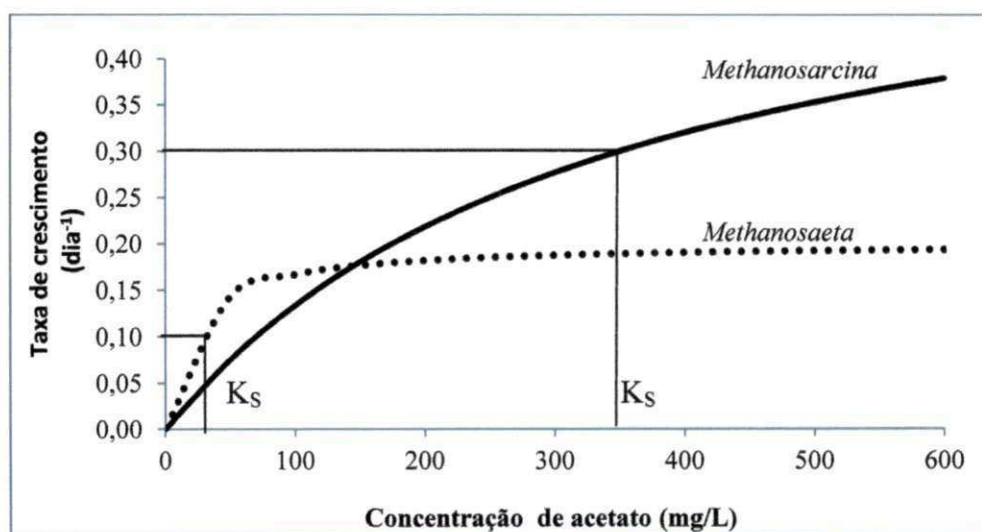


Figura 3.4: Representação gráfica da taxa de crescimento específico em função da concentração de substrato para as metanogênicas dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanosaeta*. (YU *et al.*, 2005).

A Figura 3.4 ilustra bem a importância dos valores numéricos das constantes para o comportamento de sistemas biológicos. Arqueias metanogênicas pertencentes ao gênero *Methanosaeta* costumam prevalecer em digestores anaeróbios operados em baixas concentrações de acetato (FERNANDES *et al.*, 2000). 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.

Sobrecarga orgânica é um problema freqüente na digestão anaeróbia, uma vez que leva ao acúmulo de ácidos graxos, por conta da baixa taxa de crescimento das metanogênicas em comparação com as bactérias acidogênicas e acetogênicas levando, deste modo, os

reatores anaeróbios a um processo de instabilidade operacional (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

Por outro lado é relatado na literatura que 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 orgânica, quando as espécies pertencentes esse gênero são predominantes.

No trabalho conduzido por Ribas (2006), onde foi avaliado o uso dos tratamentos anaeróbios termofílico e mesofílico do vinhoto de cana-de-açúcar, em um reator anaeróbio contendo biomassa imobilizada com espuma de poliuretano operado em batelada seqüencial (ASBBR). A avaliação da diversidade microbiana realizada usando-se técnica molecular PCR/DGGE (reação de polimerização em cadeia – PCR/ eletroforese em gel com gradiente desnaturante – DGGE), mostrou predominância de arqueias do gênero *Methanosaeta* no tratamento mesofílico e predominância de *Methanosarcina* no lodo do reator quando operado a temperatura termofílica. Embora tenha sido observado melhor desempenho do reator a temperatura mesofílica, o autor atribuiu a instabilidade operacional observada em condições termofílicas às características físicas e operacionais do reator, tendo em vista que diversos reatores metanogênicos do tipo UASB foram operados de forma eficiente e COV elevadas com a predominância de arqueias do gênero *Methanosarcina* no lodo biológico.

Souza *et al.* (1992), avaliaram a viabilidade de digestão anaeróbia do vinhoto sob temperatura termofílica, utilizando um reator UASB de 75m³. O reator apresentou estabilidade mesmo para elevadas COV apresentando excelentes resultados de remoção de DQO. Foi possível elevar a COV de 15 para 30 kgDQO/m³.dia, sem que o reator mostrasse instabilidade operacional, com eficiência de remoção de DQO de cerca de 70%. Através da análise morfológica do lodo foi observada predominância de morfologias metanogênicas semelhantes a arqueias do gênero *Methanosarcina*.

Diante do exposto, pode-se inferir que é notório que o desempenho de um digestor anaeróbio está intimamente ligado às arqueias metanogênicas presentes no lodo. Neste sentido a predominância de arqueias do gênero *Methanosarcina* em vez de *Methanosaeta* pode tornar reatores anaeróbios mais produtivos no que se refere à produção de metano e mais resistentes a sobrecarga orgânica, podendo sobretudo, operar sob elevadas taxas de carregamento orgânico sem que o processo seja prejudicado pelo acúmulo de AGV_s e/ou mudanças bruscas no valor do pH (CHEN *et al.*, 2008).

3.4 Métodos avaliativos da qualidade do lodo de digestores UASB

3.4.1 Atividade Metanogênica Específica (AME)

Nos últimos anos, com a necessidade da utilização de reatores de baixo custo de operação e o avanço de técnicas para conhecimento da microbiologia e bioquímica do processo, tem-se observado uma crescente utilização da digestão anaeróbia no tratamento de efluentes líquidos. Entretanto, para se obter uma alta eficiência em reatores anaeróbios é necessário manter em seu interior uma quantidade relevante de lodo de elevada atividade e resistente a condições ambientais adversas. Por sua vez, a avaliação da capacidade das metanogênicas do lodo de um determinado reator em produzir metano pode ser realizada através do teste de atividade metanogênica específica (AME) (CHERNICHARO, 2007).

A AME pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por uma massa de microrganismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás. (AQUINO *et al.*, 2007).

Na prática, o teste de AME possui diversas aplicações pertinentes no monitoramento de uma estação de tratamento, das quais, no início da operação, esse parâmetro serve para estimar a carga orgânica aplicável em função da quantidade e qualidade de lodo inicialmente presente no reator. No decorrer da operação, o teste de AME pode servir também para avaliar a capacidade de assimilação do lodo a cargas tóxicas, a fim de evitar colapsos operacionais devido à presença de substâncias inibidoras (CHERNICHARO, 2007; MONTEGGIA, 1997).

No teste é inoculada uma quantidade de microrganismos (gSVS), determinada concentração de substrato (DQO) e uma concentração suficientes de nutrientes em frascos sorológicos, mantidos em faixas de temperatura e pH ideais ao máximo desempenho das arqueias metanogênicas. O teste consiste na medição do gás produzido como metano, no decorrer do tempo de incubação (MONTEGGIA, 1997).

Diferentes protocolos para determinação da atividade metanogênica foram propostos, entretanto, há muitas divergências entre os mesmos, tanto nos procedimentos de incubação do lodo (concentração de lodo, tipo e concentração de substrato, relação alimento/microrganismos, concentração de nutrientes e tempo de incubação), como na metodologia para determinação da quantidade de metano gerado (AQUINO *et al.* 2007). Nesse sentido Monteggia (1997), avaliou diferentes procedimentos para determinação da AME do lodo anaeróbio (relações de alimento/microrganismos, concentração inicial de substrato e concentração de nutrientes). O autor concluiu que a disponibilidade de ácido acético em concentração acima do valor de saturação, requerido pelas bactérias metanogênicas, foi o parâmetro mais importante no teste de AME. O uso de concentrações iniciais na faixa de 2,0 a 4,0 g HAc/l desenvolveu valores de AME na sua faixa máxima, tanto para lodos anaeróbios de baixa como de alta atividade.

O tipo de substrato usado nos testes de AME costuma ser muito divergente entre os pesquisadores. Tendo em vista que 70% da produção de metano advém da clivagem do acetato pelos microrganismos acetoclásticos, costuma-se usar em teste de AME sais de acetato ou ácido acético. No entanto, o uso de acetato como único substrato pode subestimar o valor absoluto da AME em 30%, tendo em vista que essa fração corresponde ao restante do metano produzido por microrganismos hidrogenotróficos, que produzem metano a partir da redução de CO₂ (AQUINO *et al.*, 2007). Microrganismos sintróficos acetogênicos convertem compostos orgânicos intermediários como propionato e butirato, em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (AQUINO e CHERNICHARO, 2005). Nesse sentido, a fim de avaliar a produção de metano por ambos os grupos metanogênicos, como também a capacidade sintrófica do sistema, alguns autores se detiveram ao uso de uma mistura de AGV_s (acetato, propionato e butirato), como substrato no teste de AME.

Seguindo o raciocínio de que a utilização de acetato, ou mesmo uma mistura de AGV_s, levará a avaliação da atividade de um grupo reduzido do consórcio microbiano responsável pela produção de metano, alguns autores utilizaram no teste de AME substratos mais complexos, como glicose, a fim de avaliar o que acontece realmente na prática da digestão anaeróbia, com o intuito de avaliar a atividade do consórcio anaeróbio como um todo (AQUINO *et al.*, 2007). Em outros casos, alguns pesquisadores, na avaliação da atividade do lodo de digestores anaeróbios usaram o próprio afluente do reator como substrato no teste de AME, como na pesquisa desenvolvida por Souza (2011), que utilizou vinhoto como substrato para avaliar a AME do lodo de reatores UASB tratando vinhoto.

Siqueira (2008), no final da operação de um reator anaeróbio de leito fluidizado tratando vinhoto, avaliou a atividade metanogênica do lodo extraído do reator, utilizando, como substrato, acetato (1.200 mg/L) e o próprio vinhoto em diferentes concentrações (5.000, 10.000 e 20.000 mg/L e vinhoto “in natura”). O autor observou que os valores de AME obtidos nos frascos reacionais contendo acetato como substrato, foi maior que a AME dos frascos contendo vinhoto nas concentrações de 20.000mg/L e “in natura”. Entretanto era menor que os frascos contendo 10.000 mg/L e 5.000 mg/L.

3.4.2 Sedimentabilidade.

O eficiente desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo depende de dois principais fatores: (1) boa atividade metanogênica específica; (2) e uma alta concentração de lodo no interior do reator. Uma vez que o primeiro é determinado pela composição microbiana do lodo, o segundo é determinado pela capacidade do lodo em vencer a força de arraste imposta pela velocidade ascensional do líquido, como também o turbulência causada pelas bolhas de gás subindo no interior do reator. A essa característica física do lodo se dá o nome de sedimentabilidade do lodo.

Na prática, poucos trabalhos relatam sobre a determinação da sedimentabilidade de lodo de sistemas de tratamento anaeróbios, havendo um maior interesse ao tratar-se de lodo de sistemas de lodos ativados. Entretanto é sabida a importância dessa propriedade do lodo, para o efetivo desempenho de sistemas de tratamento anaeróbios, principalmente dos que não dispõem de meio de suporte para aderência da biomassa.

De acordo com Van Haandel e Marais (1999), vários fatores influenciam sobre a sedimentabilidade do lodo e, nesse sentido, algumas expressões foram desenvolvidas para avaliar a velocidade de sedimentação em zona (VSZ), entre essas, a equação de Vesilind (1968), onde, a velocidade de sedimentação do lodo gerado em sistemas de tratamento, depende da concentração do lodo e das constantes que caracterizam a sua sedimentabilidade, podendo ser expressa de acordo com a equação 3.2.

$$v = v_0 e^{(-kXt)} \quad (3.2)$$

onde:

v: velocidade de sedimentação do lodo (m/h);

Xt: concentração do lodo (gSTS/L);

v_0 e k: constantes que caracterizam a sedimentabilidade do lodo.

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 a compressibilidade do lodo: um valor alto significa lodo pouco compressível, como lodo filamentoso, um valor baixo significa lodo bem compressível, como lodo granulado. Na prática se deseja um lodo com valor grande de v_0 e baixo de 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 . Na Tabela 3.4 estão apresentadas as características de sedimentabilidade, bem como, os valores das constantes de sedimentabilidade de Vesilind.

Tabela 3.4: Valores das constantes para diferentes características de sedimentabilidade e concentração máxima para uma velocidade ascendente do líquido de 1 m.h^{-1} .

Característica Parâmetro	Excelente	Muito Boa	Boa	Razoável	Sofrível	Péssimo
$v_0 \text{ (m.h}^{-1}\text{)}$	17-25	15-17	8-12	6-8	5-6	2-4
$k \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$	0,02	0,50	0,10	0,2	0,50	0,70
$X_t(\text{max}) \text{ (gSTS.L}^{-1}\text{)}$	100	55	23	10	3,3	1,6

Fonte: Composição própria de Van Haandel, 2010.

3.5 Tratamento anaeróbio do vinhoto

A digestão anaeróbia do vinhoto mostra-se como sendo uma técnica com ampla viabilidade, tendo em vista tanto os baixos custos de implantação e operação dos digestores, o elevado poder de remoção de material orgânico contido em altas concentrações no vinhoto, como a capacidade de converter essa em biogás. Pant e Adholeya, (2007), ressaltam que 85 a 90% da energia bioquímica da DBO removida no processo de digestão anaeróbia são recuperados através do biogás produzido. Esse, por sua vez, é um combustível prontamente utilizado pela indústria de álcool (WILKIE *et al.*, 2000).

Por outro lado, o processo de digestão anaeróbia requer baixas concentrações de nutrientes, o que leva, dessa forma, a conservar os macro (N, P e K) e micro-nutrientes (Fe, Zn, Mn, Cu e Mg), presentes no vinhoto, (WILKIE *et al.*, 2000), gerando efluentes ricos desses constituintes, tornando inadequado o seu lançamento direto em corpos aquáticos. Entretanto, esse pode ser um ponto positivo, considerando a possibilidade de usar o efluente na fertirrigação no próprio canal, como normalmente se aplica ao vinhoto bruto na maioria das destilarias. Essa prática oferece uma alternativa para disposição desse resíduo (GRANADO, 2003).

Um ponto negativo da digestão anaeróbia do vinhoto é a alta produção de H_2S , originado pela redução do sulfato, que no vinhoto se apresenta em altas concentrações, ocasionando com isso odores desagradáveis e problemas de corrosão de motores, geradores e caldeiras (WILKIEI *et al.*, 2000). No reator anaeróbio a alta concentração de sulfeto pode resultar em inibição dos microrganismos responsáveis pela produção de metano. Normalmente, a digestão anaeróbia não é afetada quando a relação DQO/SO_4 é superior a 10, pois, para tal, a concentração de H_2S geralmente não excederá o valor crítico de $150mgH_2S/L$, devido ao efeito de “stripping” da produção de biogás (RINZEMA & LETTINGA, 1988 *apud* GALAVOTI, 2003; SARTI, 2008).

3.5.1 Digestores anaeróbios utilizados no tratamento do vinhoto.

Ao longo dos anos, diversas configurações de reatores anaeróbios em diferentes escalas, operados em variadas temperaturas, foram estudados a fim de avaliar a viabilidade do tratamento anaeróbio do vinhoto, como também, visando a possibilidade do uso do biogás produzido para produção de energia elétrica.

Souza *et al.*, (1992), avaliaram o comportamento de um reator UASB com volume de $75 m^3$, mantido sob temperatura termofílica ($55^\circ C$), tratando vinhoto de cana-de-açúcar, monitorado durante um período de 280 dias, operado com um tempo de detenção hidráulica de 10,8 horas. O reator foi inoculado com uma mistura de 100 kg SSV de lodo de esgoto digerido anaerobiamente e 100 kg de SSV proveniente de estrume bovino, levando 50 dias para adaptação às condições termofílicas. A granulação do lodo foi essencial para a estabilidade do processo, possibilitando que a carga do reator fosse dobrada de 15 para 30 $kg/m^3/dia$, sem que fosse observado aumento nos valores de AGVs e redução do pH efluente. O reator alcançou com segurança uma eficiência de 72% de remoção de DQO para taxas de carregamento orgânico situadas na faixa de 25 – 30 $kgDQO/m^3/dia$.

A fim de avaliar a eficiência do processo termofílico ($55^\circ C$) 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 $kgDQO/m^3.dia$, chegando ao máximo de 6,5 $kgDQO/m^3.dia$. A falta de sucesso do reator foi atribuída a problemas operacionais ocasionados principalmente pelo o acúmulo de AGVs.

Souza (2011), avaliou o desempenho de 4 reatores UASB (R1, R2, R3 e R4), todos com um volume de 10,5 L, em duas fases diferentes. A pesquisa teve como objetivo avaliar a adaptação do lodo sanitário e industrial ao tratamento do vinhoto. Na primeira fase os reatores foram inoculados com lodo anaeróbio proveniente do tratamento de águas residuárias de uma cervejaria. Nessa fase os reatores foram operados durante 101 dias, atingindo carga orgânica volumétrica máxima de 10 kgDQO/m³.dia e eficiência correspondente de 70% de remoção de DQO. Na segunda fase, os reatores foram inoculados com uma mistura de lodo sanitário e industrial com uma proporção de lodo industrial de: R1 (12%), R2 (20%), R3 (30%), sendo que o R4 foi inoculado apenas com lodo sanitário. Nessa fase os reatores foram monitorados durante 98 dias alcançando carga máxima de 12 kgDQO/m³.dia e eficiência de 94%. Os reatores foram submetidos a reduzidos tempos de detenção hidráulica (0,75 a 2,4 horas). Essa foi uma estratégia operacional adotada pelo autor a fim de produzir lodo granular resistente a elevadas velocidades ascensionais.

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 gSVS/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 subseqüentes devido à deterioração da remoção da COV. 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.

Similar à pesquisa de Souza (1992), com reator em escala industrial, Driessen *et al.*, (1994) avaliaram a aplicabilidade do tratamento anaeróbio termofílico ao tratamento do vinhoto. Os pesquisadores utilizaram um reator UASB com volume de 1500m³ e TDH de 6 dias. Foi possível aplicar cargas orgânicas máximas de 22 kgDQO/m³.dia obtendo correspondente eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 90%, com rendimento de metano por volta de 0,5 gCH₄/gDQO_{removida}.

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.

Siqueira (2008) estudou a degradação anaeróbia do vinhoto em reator anaeróbio de leiteo 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/L_{reator}.dia.

Kumar *et al.*, (2007), avaliaram a biodegradação anaeróbia do vinhoto em reator híbrido (combinação de UASB e filtro), em escala de laboratório. Os autores avaliaram diferentes tempos de detenção hidráulica (4, 5, 6, 7, e 8 dias). O reator apresentou melhor desempenho para TDH de 5 dias e COV máxima de 8,7 kgDQO/L.dia, com eficiência de 70% de remoção de DQO. Os autores atribuíram o reduzido desempenho do reator à inibição das metanogênicas pela presença de sulfeto.

3.6 Considerações Finais

A partir da revisão de literatura feita sobre a viabilidade do tratamento anaeróbio do vinhoto em reator UASB, observa-se que essa já é uma técnica bastante difundida na prática (SOUZA *et al.*, 1992), tendo em vista a possibilidade do aproveitamento energético do biogás gerado.

Na prática de destilarias de álcool, o importante é que se produza muito metano por unidade de volume do digestor anaeróbio, uma vez que a construção do reator é o principal item de custo financeiro da implementação de produção de energia a partir do vinhoto. A eficiência da digestão anaeróbia, até certo ponto, é uma consideração secundária, uma vez que não afeta o uso principal do seu efluyente, a fertilização dos canaviais com seus nutrientes.

Portanto do ponto de vista da indústria, é mais importante ter um digestor de alta produtividade do que um digestor de alta eficiência de remoção de material orgânico. Nesse contexto, vislumbrou-se, neste trabalho, a definição de uma estratégia operacional para maximizar a produção de metano em reatores UASB tratando vinhoto, através de condições operacionais 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.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais para realização deste trabalho, a metodologia empregada, bem como, os parâmetros operacionais adotados no intuito de produzir em reatores UASB uma massa de lodo com características ideais para maximizar a produção de metano em reatores com essa configuração.

A investigação experimental foi realizada na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários – EXTRABES e no Laboratório do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB da Universidade Federal de Campina Grande. Vale destacar que a pesquisa consistiu na operação de 4 reatores UASB em escala piloto, trabalhando em fluxo contínuo e submetidos a diferentes parâmetros operacionais, sendo que 2 reatores foram operados em temperatura ambiente e outros 2 foram mantidos em temperatura constante de 37°C.

4.1 Estratégia operacional e descrição metodológica de operação dos reatores

4.1.1 Reatores em temperatura ambiente

Os reatores UASB (R_1 e R_2), tratando vinhaça sob temperatura ambiente foram operados durante um período de 120 dias. Essa operação foi caracterizada pela resposta dos reatores a um aumento gradual da Carga Orgânica Volumétrica (COV). Foram estabelecidos diferentes parâmetros operacionais para os dois reatores, onde o reator R_1 , também tido como reator controle, foi operado procurando-se manter uma alta eficiência de remoção de DQO e o reator R_2 foi mantido sempre em sobrecarga e em baixa eficiência de remoção.

Vale ressaltar que no decorrer de toda a operação dos reatores, foi tomada como parâmetro de controle principal a eficiência de cada reator, no que se refere à remoção de DQO, sendo que foi estabelecido para o R_1 um limite inferior de 70% e superior de 90%, ou seja, cada vez que esses eram atingidos baixava-se ou aumentava-se respectivamente a COV

afluente e para o R₂ foi estabelecido um limite superior de 70%, isto é sempre quando a eficiência chegava em 70 % aumentava-se a carga orgânica aplicada.

4.1.2 Reatores em temperatura constante de 37°C

A operação dos reatores UASB (R₃, R₄) mantidos em temperatura controlada de 37°C foi levada a efeito num período de 60 dias. A metodologia operacional imposta aos reatores seguiu a mesma estratégia operacional imposta aos reatores em temperatura ambiente, sendo que se procurou avaliar a influência da variação sazonal da temperatura sobre o melhoramento das características do lodo presente em cada reator.









Nesse estágio o reator R₃ foi o reator controle, operado em alta eficiência como normalmente se procura manter em digestores convencionais, e o reator R₄ mantido em sobrecarga. Os respectivos limites inferiores e superiores adotados, pertinentes à remoção de DQO, foram os mesmos estabelecidos para os reatores em temperatura ambiente.

4.2 Concepção do Sistema

A montagem, operação e manutenção do sistema, foi realizado 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, todos com a mesma configuração. Na Figura 3.1 é apresentado o desenho esquemático de uma unidade UASB, ao passo que na Figura 4.2 é apresentada uma fotografia dos reatores monitorados na pesquisa.

ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DA UNIDADE UASB - Y

LEGENDA

- 1 - Reator UASB - Y
- 2 - Mariotte (NaOH)
- 3 - Balde Coletor
- 4 - Dispositivo de Entrada do Afluente
- 5 - CX de Alimentação Diária
- 6 - Bomba Dosadora - Diafragma
- 7 - Saída do Lodo - Dispositivo
- 8 - Dispositivo de Saída do Efluente
-  - Registro Globo
-  - Direção do Fluxo
-  - Tubo PVC 3/4"
-  - Mangueira de Borracha 3/4"
-  - Mangueira de Silicone 1 mm
-  - Coletor de Gás
-  - Defletor
-  - Bomba Dosadora $Q_{média} = 2.5 \text{ l/h}$

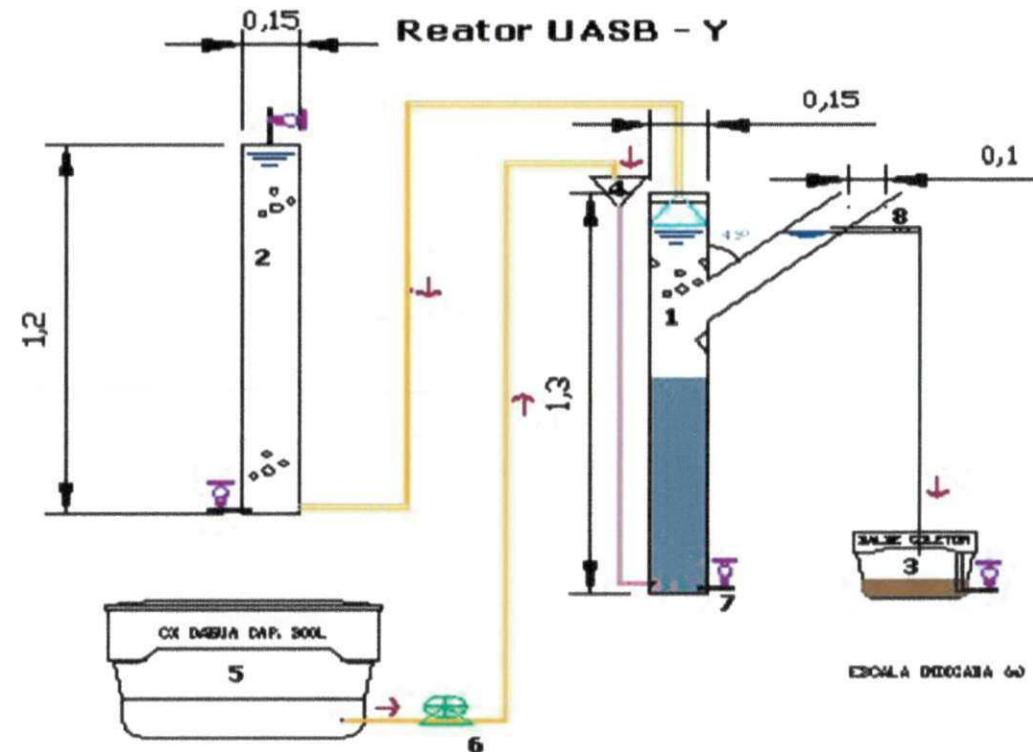


Figura 4.1: Desenho esquemático de uma unidade UASB usada na pesquisa.



Figura 4.2: Fotografia do sistema monitorado: (1,2,3 e 4) respectivos reatores UASB R₁, R₂, R₃ e R₄, (5) Mariottie com NaOH 3%, (6) bomba dosadora de alimentação (7) caixas de armazenamento do vinhoto afluente, (8) baldes de coleta e armazenamento do efluente, (9) tanque com água a 37°C, (10) dispositivo de entrada do afluente.

Os reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB), usados nesse trabalho já haviam sido utilizados numa pesquisas anterior a essa, no mesmo laboratório do PROSAB. Foi feito inicialmente um trabalho de manutenção dos reatores como: Limpeza para retirada do lodo remanescente da pesquisa anterior, reparo na vedação, troca dos dispositivos de alimentação e coleta do efluente, como também dispositivos de coleta do biogás. Em seguida os reatores foram submetidos a um teste de vedação para identificação de possíveis vazamentos.

Os reatores UASB – Y foram confeccionado a partir de tubos de PVC de 150mm. As dimensões das partes principais dos reatores estão dispostas na Tabela 4.1. O reator dispõe de um corpo principal na parte vertical com um cap. fechando na base e uma entrada do afluente descarregando no fundo do reator. Na parte superior havia uma peça em Y com um braço sob um ângulo de 45° com a parte principal situada a uma altura de 90cm da base. A descarga do

efluente foi feita através de um coletor situado na parte superior do braço. O gás subia na parte vertical que tinha um tubo de 150 mm até sua altura máxima de 1,3m.

Tabela 4.1 Dimensões dos reatores UASB - Y.

Dimensões	R ₁ , R ₂ , R ₃ e R ₄
Altura (m)	1,3
Área (m ²)	0,0176
Volume (m ³)	0,023
Ø Corpo (m)	0,150
Ø Braço (m)	0,100

Os reatores são compostos de uma zona de digestão, localizada na parte vertical inferior do reator, Zona de separação Gás - sólidos e Gás- líquido na parte vertical superior e Zona de sedimentação, localizada no braço do reator, para separação de sólidos do líquido.

A entrada do afluente do reator é feita através de uma tubulação externa que, por gravidade, conduz o afluente à parte inferior do reator UASB, permitindo assim a entrada em fluxo ascendente. Esse dispositivo é constituído por um tubo PVC e possui a sua extremidade superior um formato cônico que possibilita tanto a alimentação, como uma possível recirculação do lodo expulso. O afluente era conduzido à parte superior do reator onde localizava-se o dispositivo de entrada, através de bombas dosadoras previamente reguladas para obtenção de uma determinada vazão constante desejada.

Na Figura 4.2 é mostrada uma fotografia do sistema operado, bem como, os dispositivos de coleta, transporte e posterior medição do metano gerado nos reatores. A coleta do biogás gerado no interior dos reatores era realizada na parte superior, por dispositivos padrões, sendo conduzidos, através de mangueiras de silicone aos *Mariottie*. A medição do metano gerado nos reatores era feita através do deslocamento do NaOH a 3% contido dentro dos *Mariottie*. Os *Mariottie* foram confeccionados a partir de tubos de PVC e todos possuíam um volume de 21 litros.

4.3 Água Residuária – Vinhoto

A água residuária utilizada nesta pesquisa foi vinhoto de cana-de-açúcar “*in natura*”, coletada na Usina Triunfo, na cidade de Areia no estado da Paraíba. Foram utilizados 3 lotes de vinhoto, sendo que um foi coletado no período de entressafra e os outros dois no período

de safra, tendo as coletas sido realizadas no período compreendido entre maio e setembro de 2011.

Na Figura 4.3 é mostrada uma fotografia do açude onde o vinhoto é mantido para resfriamento e diminuição da quantidade de sólidos sedimentáveis antes de ser lançado no canal, onde foram coletados os lotes de vinhoto utilizados na pesquisa. O transporte foi feito através de caminhões pipas com capacidade de 7.000 litros, até o local da pesquisa.



Figura 4.3: Local de coleta do vinhoto – Açude de armazenamento do vinhoto na USINA Triunfo, Areia – PB.

4.3.1 Alimentação

No local da pesquisa, o vinhoto foi armazenado em um tanque de fibra de vidro de 5.000 litros. Periodicamente, o vinhoto era bombeado para outras caixas, denominadas de Caixas de Alimentação (CA), com capacidade de 310 litros. A alimentação diária dos reatores era realizada por bombas dosadoras do tipo diafragma.

A alimentação das CAs era realizada a cada 3 dias e o volume de vinhoto a ser utilizado era determinado de acordo com a concentração de DQO a ser aplicada. O vinhoto “*in natura*” foi diluído com água de abastecimento, com proporções Vinhoto/Água variando de acordo com a DQO do vinhoto bruto e a concentração de DQO afluente desejada, uma vez que a concentração de DQO do vinhoto bruto diminuiu com o passar do tempo. A correção do pH era feita com Na_2CO_3 . Na Tabela 4.2 é apresentada a variação da concentração de DQO do vinhoto bruto, durante o período de armazenamento no laboratório.

Tabela 4.2: Variação da concentração de DQO do vinhoto “*in natura*”, durante o período de armazenamento.

1º Lote		2º Lote		3º Lote	
Data	DQO (g/L)	Data	DQO (g/L)	Data	DQO (g/L)
30/05/11	14,5	19/07/11	18	03/09/11	34,8
10/06/11	14	09/08/11	14,5	18/09/11	28,6
02/07/11	8,8	22/08/11	12,7	18/10/11	20,7
-	-	25/08/11	11	27/10/11	17,9

4.4 Caracterização e inoculação dos Reatores UASB R₁, R₂, R₃ e R₄

Os reatores de manta de lodo de fluxo ascendente foram inoculados com lodo granular, proveniente de um reator também UASB tratando vinhoto na USINA Japungú, na cidade de Lucena - PB, o qual não necessitou de adaptação, visto que o referido reator do qual foi retirado o lodo, trabalhava nas mesmas condições de temperatura que os reatores em escala de laboratório utilizados na atual pesquisa, temperatura mesofílica.

Na Tabela 4.3 estão apresentadas as características do lodo inoculado em cada reator. A quantidade e as características do lodo inoculado em cada reator foram distintas, visto que os reatores em temperatura ambiente foram inoculados com uma massa de lodo e concentração de SVT/L inferior aos de temperatura de 37°C.

Tabela 4.3: Características do lodo inoculado em cada fase de operação.

Dia do Inóculo	Descrição	Reatores	ST (g/L)	SVT (g/L)	AME (gDQO/gSVT)
28/06/2011	Temperatura Ambiente	R ₁	57,6	39	0,43
		R ₂	45	21	
25/08/2011	Temperatura constante	R ₃	111	88,3	0,46
		R ₄	111	88,3	

Tabela 4.4: Determinação do volume e massa de lodo inoculado nos reatores no início da operação.

Reator	Volume (L)	Massa de Lodo (gSVT)
R ₁	18	702
R ₂	21	588
R ₃	15	1324
R ₄	15	1324

4.5 Análises físico-químicas

O monitoramento dos reatores foi feito através de uma avaliação periódica da resposta dos mesmos às condições operacionais impostas. Essa avaliação foi realizada através de análises de laboratório baseadas nas metodologias descritas no “Standard methods for the examination of water and wastewater. 20ª Edição (APHA, 1995). Na Tabela 4.5 estão apresentadas as variáveis físico-químicas analisadas e seus respectivos métodos analíticos.

Tabela 4.5: Variáveis analisadas e metodologias empregadas para determinação.

Variáveis	Métodos	Referência
pH	Potenciométrico	APHA (1995)
DQO (g/L)	Refluxação fechado do dicromato de potássio	APHA (1995)
Sólidos Totais (g/L)	Gravimétrico	APHA (1995)
Sólidos Voláteis (g/L)	Gravimétrico	APHA (1995)

4.6 Caracterização da biomassa

A caracterização da biomassa foi efetuada a partir de testes 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 Voláteis Totais (SVT), em produzir metano, através do teste de Atividade Metanogênica Específica (AME). Então, periodicamente, uma alíquota de lodo era retirada dos reatores e submetida a testes, que objetivavam analisar tanto a evolução, 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.

4.6.1 Atividade metanogênica específica – AME

Os testes de atividade metanogênica foram realizados a partir de alíquotas de lodo coletadas no início, no decorrer e no final da fase experimental do sistema. A AME foi avaliada com base nos procedimentos descritos por Chernicharo (2007), com algumas modificações. A produção de metano gerado foi estimada através da medição direta da solução de hidróxido de sódio (NaOH 3%).

Na realização do teste de AME, foram utilizados dois diferentes tipos de substrato: Acetato de sódio 40g/L e o próprio vinhoto. A justificativa para se adotar esse tipo de substrato é que acetato é o substrato usualmente usado no teste de AME, visto que está prontamente disponível para as arqueias metanogênicas, porém, segundo alguns pesquisadores, o uso de acetato como substrato, subestima a AME em 30%. Portanto quando se pretende ter uma informação do desempenho de todo o consórcio de microrganismos responsáveis pela produção de metano, além das arqueias metanogênicas, faz-se necessário o uso de um substrato mais complexo, daí o uso da própria vinhaça para o teste de AME. Através do volume acumulado de metano produzido determina-se a AME a partir da Equação 4.1

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

Onde:

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

dV/dt = taxa máxima de produção de CH₄

SVT = Massa de Sólidos Voláteis Totais incubado (g)

4.6.2 Estimativa dos parâmetros cinéticos

A estimativa das constantes cinéticas foi feita com base na velocidade de conversão do material orgânico, através do biogás produzido em garrafas sorológicas, incubada com concentrações de substrato e biomassa conhecidos, tendo como base a equação de Monod.

$$r_s = K_m (S/K_s + S) X_a \quad 4.2$$

Onde:

r_s = Taxa de utilização do substrato (mgDQO/L.d);

K_m = constante de utilização do substrato (mgDQO/mgSVT.dia);

K_s = constante de meia saturação de Monod (mg/L);

S = concentração do substrato. (mg/L);

X_a = Concentração de microorganismos (mgSVT/L).

Por outro lado a atividade metanogênica específica pode ser expressa como:

$$AME = r_s/X_t = r_s/(f_a X_v) = K_m f_a (S/(K_s + S)) \quad 4.3$$

Onde

f_a = fração de massa metanogênica no lodo volátil.

Tendo como base a Equação (4.3) é possível comparar os valores das constantes cinéticas K_m e K_s de diversos lodos.

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

- 1) Estabelecer a massa da 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 que a digestão anaeróbia se desenvolva até completar a degradação da DQO incubada;
- 3) Estimar a atividade do lodo a partir de testes anteriores;
- 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) as massa de DQO e de lodo pré-estabelecidas, além de nutrientes, solução tampão e água para complementar 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 35°C);
- 6) Medir a produção diária de CH_4 , em seguida determinar a DQO correspondente à produção de metano através dos procedimentos descritos na seção 4.7;
- 7) Calcular a taxa de degradação do substrato (r_s) a partir da taxa de produção de metano sabendo que $1 \text{ mgDQO} = \frac{1}{4} \text{ mgCH}_4$;
- 8) Calcular a AME como a razão entre a taxa de utilização de substrato e a concentração de sólidos voláteis.

De posse dos valores da AME e da concentração residual de DQO, pode-se estimar os valores das constantes cinéticas como se segue:

- 1) Plotar em função da concentração de DQO residual os valores da AME;
- 2) Usando Equação (4.3) e inserindo vários valores para $f_a K_m$ e K_s construir várias curvas;

gSVT, foi possível determinar a produção específica de lodo medida como gSVT/gDQO_{digerida}.

4.8 Produção de metano

A produção de metano nos reatores foi medida utilizando *Mariottie* contendo hidróxido de sódio 3%; através de uma mangueira de silicone os *Mariottie* eram ligados aos dispositivos de coleta do biogás dos reatores, com isso o volume de NaOH expulso correspondia à produção de metano nos reatores. Foi usado o mesmo princípio para os quatro reatores. As medições eram feitas durante duas horas e extrapoladas para 24 horas. Nos dois reatores em temperatura ambiente foram realizadas duas medições, sendo uma pela manhã e outra à tarde, e a produção diária era tomada com base na média dos valores das duas medidas. Nos outros dois reatores sob temperatura controlada de 37°C, era feita apenas uma medição.

Para determinação do metano produzido nos *Mariottie* levou-se em consideração que o volume de NaOH expulso do mesmo correspondia ao volume de CH₄ 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 CH₄, de acordo com a temperatura, pode ser calculado de acordo com a lei de Gay-Lussac, como segue a equação 4.7.

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

Onde:

V = Volume (L)

T = Temperatura (K)

Neste caso sabendo que 1 mol de metano corresponde a 16g, calcula-se a produção de CH₄ como segue:

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

A DQO digerida correspondente ao metano produzido nos *Mariottie* foi estimada considerando que 1g de CH₄ corresponde a 4g DQO digerida, então, para a produção de cada mol de CH₄ é necessária a digestão de 64g de DQO.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a fase operacional referentes às diferentes etapas de monitoramento dos reatores UASB principalmente no que se refere ao comportamento dos mesmos quando submetidos ao aumento progressivo da carga orgânica.

Serão apresentados os resultados sobre a caracterização do lodo produzido nos reatores, através dos testes de atividade metanogênica específica (AME), sedimentabilidade e massa de SVT presente em cada reator. Por fim, será feita uma comparação dos resultados obtidos para cada reator a fim de avaliar a influência das estratégias operacionais sobre o desempenho dos reatores, principalmente no que se refere à eficiência remoção de DQO, produção de metano e a capacidade específica do lodo em produzir metano através dos testes de AME.

5.1 Considerações sobre o vinhoto

Ao longo de todo o experimento foram utilizados três lotes de vinhoto coletados na usina em diferentes épocas, sendo um lote em período de entressafra coletada no dia 30/05/2011 e os outros dois no período de safra, coletados nos dias 19/07 e 03/09 do mesmo ano. Os lotes apresentaram entre si, variações nas concentrações de DQO ao longo do período de estocagem no laboratório, variando de 14,5 gDQO/L a 8,9 gDQO/L, para o primeiro lote, 18,0 gDQO/L a 11,2 gDQO/L, para o segundo e 34,8 gDQO/L a 17,9 gDQO/L, para o terceiro lote.

5.1.1 Biodegradabilidade de vinhoto

A avaliação da biodegradabilidade do vinhoto se deu através da determinação direta da DQO remanescente dos testes de AME, após cessar toda a produção de metano nos frascos reacionais, em relação à DQO inicialmente inoculada foi observada após dois testes realizados, usando no primeiro (teste 1) 6 frascos reacionais (Tabela 5.1) e no segundo (teste

2) 8 frascos (Tabela 5.2), que o vinhoto atingiu, uma biodegradabilidade de 95%, apresentando esse valor, como média, entre 14 frascos de reação.

Tabela 5.1: Biodegradabilidade do vinhoto teste 1

BIODEGRADABILIDADE			
Amostras	DQO Inicial (mg/L)	DQO Final (mg/L)	Biodegradabilidade
A - 1	14560	711	0,951
A - 2	14560	711	0,951
A - 3	14560	622	0,957
A - 4	17360	874	0,950
A - 5	17360	851	0,951
A - 6	17360	851	0,951
Biodegradabilidade Média e Desvio padrão			0,95 ± 0,0027

Tabela 5.2: Biodegradabilidade do vinhoto teste 2

BIODEGRADABILIDADE			
Amostras	DQO Inicial (mg/L)	DQO Final (mg/l)	Biodegradabilidade
A - 1	8848	303	0,97
A - 2	8848	257	0,97
A - 3	9314	333	0,96
A - 4	9314	303	0,97
A - 5	8483	469	0,94
A - 6	8483	469	0,94
A - 7	8532	727	0,91
A - 8	8532	681	0,92
Biodegradabilidade Média e Desvio padrão			0,95 ± 0,02

5.2 Desempenho dos reatores sob temperatura ambiente

5.2.1 Considerações sobre o sistema

Os reatores mantidos sob temperatura ambiente denominados de R₁ e R₂ foram monitorados durante um período de 130 dias tendo início no dia 28 de junho, como já mencionado no capítulo anterior. O lodo inoculado nos dois reatores foi proveniente de um reator UASB tratando vinhoto, apresentando inicialmente concentrações de 39 e 28 gSVT/L e volumes de 18 e 21 litros de lodo para os respectivos reatores. O lodo inoculado foi submetido à teste de AME possuindo inicialmente uma AME de 0,42 gDQO/gSVT.d. Na

seção 5.2.3 será feita uma abordagem mais detalhada das características do lodo presente nos reatores no decorrer da operação.

Os reatores foram operados buscando estabelecer diferentes Taxas de Carregamento Orgânico entre os mesmos. Houve a 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 da vazão 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 por que isso permitiria a retenção de lodo de sedimentabilidade sofrível que não devia permanecer no reator. Como a velocidade ascensional do liquido esta inversamente proporcional ao tempo de detenção hidráulico do liquido no reator, Na Figura 5.1 está apresentado a variação do Tempo de Detenção Hidráulica no decorrer do trabalho.

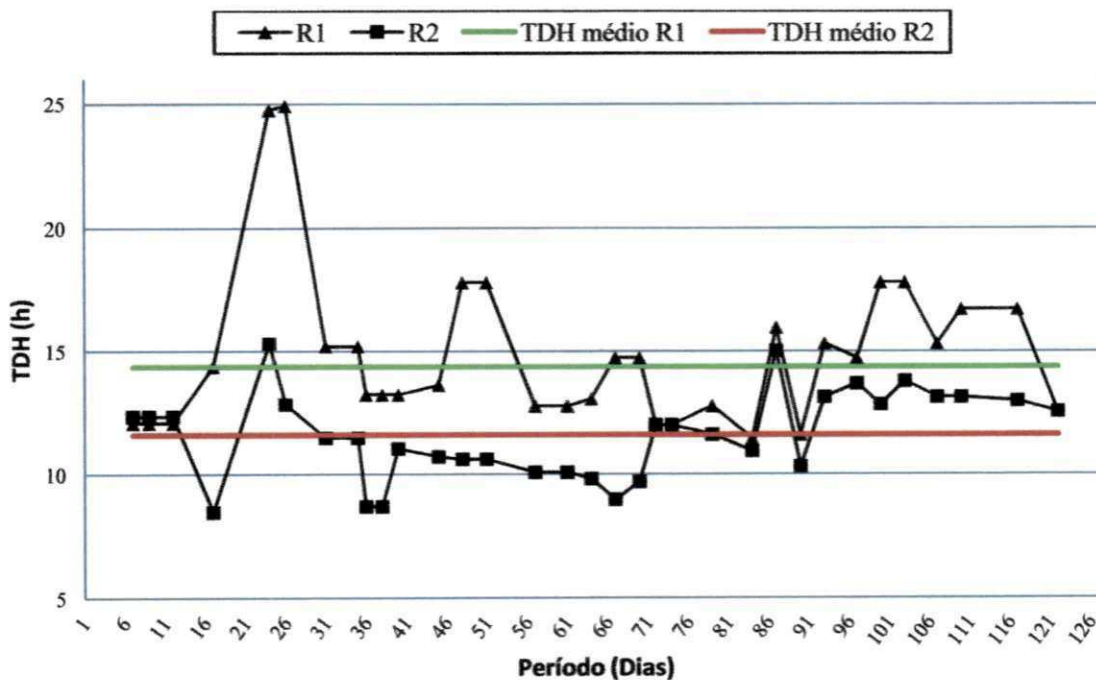


Figura 5.1: Variação do Tempo de Detenção Hidráulica dos Reatores R₁ e R₂, durante todo o período de operação.

Como é possível observar, o reator R₂ manteve-se, na maioria do tempo, com tempo de detenção hidráulica médio de aproximadamente 11,5 h, um pouco inferior ao reator R₁ que se manteve com um TDH médio de aproximadamente 14,5h. Um TDH de 12 h significa uma de 0,1 m/h, um valor de ainda velocidade ascensional baixo comparado com reatores em escala real onde se aplicam geralmente velocidades de 0,25 m/h.

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

No 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 denominados R_1 e R_2 , foram submetidos a crescentes taxas de carregamento orgânico, procurando manter no R_1 elevada eficiência de remoção de DQO, como convencionalmente opera-se reatores anaeróbios, e no R_2 estabelecer uma estratégia operacional de sobrecarga, para criar um ambiente favorável à predominância de um consórcio de microrganismos mais robustos no que se refere à produção de metano, notadamente metanogênicas do gênero *Methanosarcina*.

A carga aplicada inicial foi determinada com base na AME. Como se aplicou nos reatores uma massa de lodo volátil de $18 \times 39 = 702$ gSVT no reator R_1 e $21 \times 28 = 588$ gSVT no reator R_2 e tendo determinado a AME em $0,42$ gDQO/gSVT/d estimou-se a carga máxima que podia ser digerida em 295 e 246 gDQO/d nos reatores R_1 e R_2 , respectivamente. Inicialmente aplicou-se uma carga de 260 gDQO/d nos dois reatores, observando uma eficiência de remoção, avaliadas após seis dias de operação, de 60 e 40% respectivamente. A baixa eficiência dos reatores em relação à AME e à massa de SVT inicialmente presente nos reatores, se explica por uma suposta adaptação da comunidade bacteriana às condições operacionais. Quando se constatou que a carga inicial era alta para a capacidade de degradação da biomassa existente, ela foi reduzida e posteriormente o seu aumento se deu conforme no aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica.

Na Figura 5.2 está apresentada as cargas orgânicas volumétricas aplicadas no reator R_1 , bem como a eficiência de remoção de DQO em função do tempo no decorrer de toda a fase de operação. Como pode ser visto, embora o reator tenha sido mantido sob baixas taxas de carregamento orgânico, não foi possível manter uma eficiência constante. O reator iniciou a operação com uma COV de $11,1$ gDQO/l.d, havendo a necessidade de baixar a carga na segunda semana de operação devido à baixa eficiência de remoção de DQO, só após 30 dias de operação foi possível aplicar uma COV em torno de 11 gDQO/L.d, apresentando uma eficiência de 80% . A COV máxima alcançada pelo reator foi de 14 gDQO/L.d, e a eficiência do reator variou entre 58% e 92% .

O R_2 , por sua vez, foi estrategicamente submetido a sobrecarga, como pode ser observado na Figura 5.3, onde é apresentada a variação da eficiência em função da carga orgânica volumétrica aplicada; foi possível aumentar a COV já nos primeiros 35 dias de

operação de 11,1 para aproximadamente 22 gDQO/L.dia. Após o 35° dia a eficiência do sistema caiu drasticamente, como pode ser observado na Figura 5.3..

A fase de operação do 35° ao 63° dia de operação, foi caracterizada pela estratégia de operar o R₂ com pH por volta de 6,5. O objetivo foi criar um ambiente de estresse para as arqueias do gênero *Methanosaeta*, promovendo conseqüentemente a predominância de *Methanosarcina*, tendo em vista que as espécies de metanogênicas pertencentes a esse último gênero são mais resistente a faixas de pH abaixo da neutralidade (CHEN, *et al.*, 2008). Entretanto, não foi obtido sucesso com essa estratégia devido a um suposto aumento nas concentrações de sulfeto de hidrogênio (H₂S). O aumento da concentração de H₂S pode ser estimado como se segue: a equação da primeira dissociação de H₂S é escrita como:

$$[\text{HS}^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{S}] = k_1 \text{ (ISA, 1987).} \quad (5.1)$$

$$K_1 = 1,49 \times 10^{-7} \text{ para temperatura de (35°C), (LAWRENCE, 1966 apud ISA, 1987)}$$

Nesse caso a fração de sulfeto H₂S livre em solução, em relação à concentração de sulfeto total dissolvido (H₂S+HS⁻+S⁻²) pode ser calculada através da Equação a seguir.

$$f = (1 + K_1/10^{-\text{pH}})^{-1} \quad (5.2)$$

Onde:

f = Fração de H₂S livre em solução do total dissolvido.

$$\text{Portanto para (pH = 7): } f = (1 + 1,49 \times 10^{-7} / 10^{-7})^{-1} = 0,40$$

$$\text{Para (pH = 6,5): } f = (1 + 1,49 \times 10^{-7} / 10^{-6,5})^{-1} = 0,68$$

Portanto para a mesma concentração total de sulfetos, no caso de um pH de 6,5 a concentração do H₂S é relativamente maior que sua concentração a pH = 7. Como justamente o H₂S é o componente tóxico para as metanogênicas é perfeitamente possível que a toxicidade foi induzida pela redução do pH.

Infelizmente não se obteve sucesso na determinação de sulfeto em laboratório, mas foi possível observar através do forte odor de gás sulfídrico exalado pelo reator durante essa fase, o que dá uma indicação do aumento da concentração de H₂S. Vale salientar que, com exceção da fase de operação compreendida entre o 35° e o 60° dia, os reatores foram operados com pH afluente na faixa neutra.

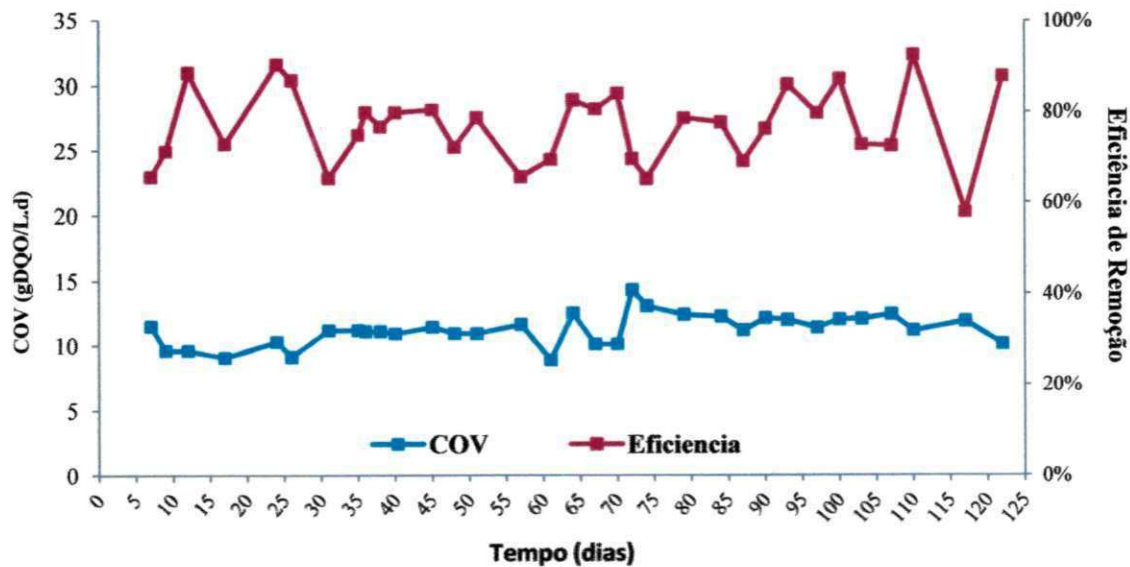


Figura 5.2: Carga orgânica volumétrica aplicada do reator R₁ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.

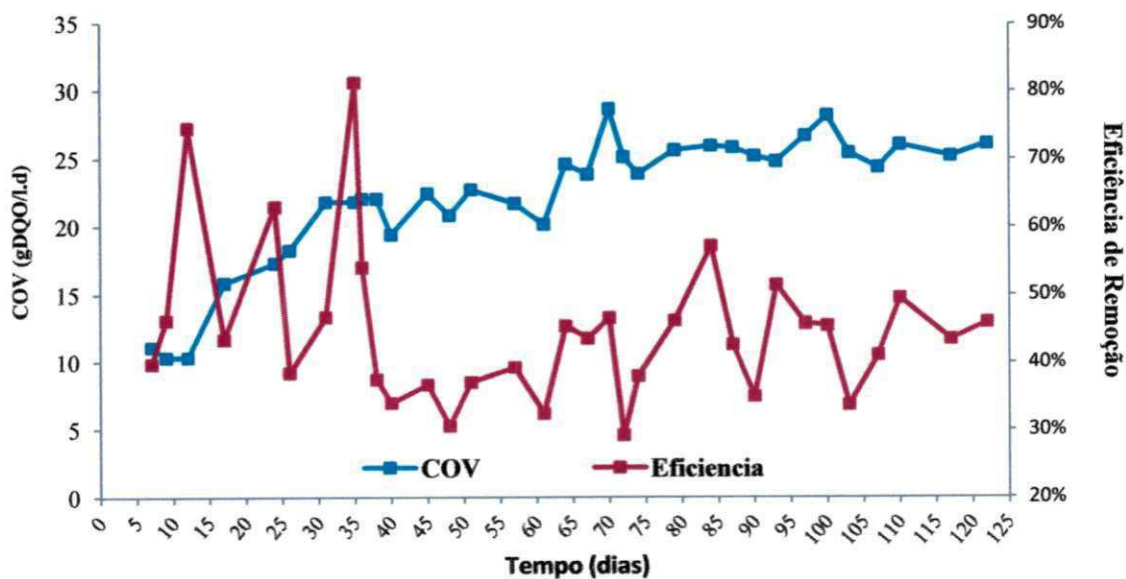


Figura 5.3: Carga orgânica volumétrica aplicada ao Reator R₂ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.

Após aproximadamente 30 dias de operação com um pH afluente de 6,5 o reator R₂ voltou a ser operado a um pH na faixa neutra. O reator teve sua carga aumentada gradativamente durante o restante do período de operação mantendo uma eficiência em média de 48% de remoção de matéria orgânica e atingindo uma COV de 28 gDQO/L.dia.

Foi avaliada a carga digerida de cada reator, em função do tempo. A Figura 5.4 confronta os valores de COV_{removida} nos reatores R₁ e R₂. Como pode ser visto, o reator R₂

apresentou inicialmente uma capacidade de remoção de carga orgânica volumétrica aplicada inferior ao reator R₁, melhorando já na segunda semana de operação. Contudo, o reator R₂ teve sua produção afetada quando o pH foi baixado para 6,5, tendo uma queda de remoção de COV de 17,5 para 6,4 gDQO/L.dia no 40º dia de operação. Há duas explicações para esta observação: (1) ainda não havia sido estabelecida uma população significativa de *Methanosarcina* no reator e/ou (2) As *Methanosarcina* como a *Methanosaeta* produzem muito menos metano a um pH de 6,5 do que a um pH de 7,0.

Numa avaliação geral do sistema os dois reatores apresentaram basicamente a mesma produção em termos de COV_{removida}, com exceção de alguns picos para o R₂, isso se deu principalmente pelo fato do R₂ não ter conseguido manter uma grande massa de SVT no seu interior, quando comparado ao R₁, como se pode verificar na Tabela 5.5.

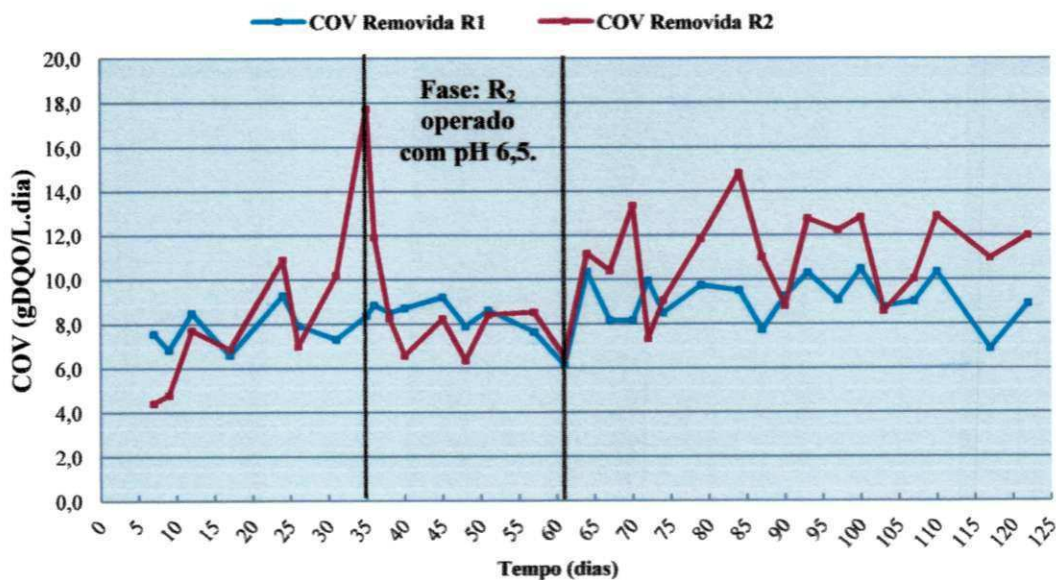


Figura 5.4: Carga Orgânica Volumétrica removida.

A perda de lodo no reator R₂ pode ser explicado pelo fato que com pH = 7,0 uma grande parte do CO₂ gerado na digestão anaeróbia se dissocia e forma bicarbonato, enquanto com pH = 6,5 esta dissociação é muito menor. Como resultado, muito mais CO₂ se desprende da fase líquida de modo que a produção de biogás (não necessariamente de metano) será maior com pH = 6,5 e, como consequência, haverá maior turbulência no reator com pH mais baixo, podendo resultar em maior expulsão de lodo.

A quantificação do metano gerado nos reatores foi realizada a partir do 80º dia de operação, sempre em horários diurnos, compreendidos entre 10 e 15h sendo medido o volume de biogás através do NaOH expulso dos *Mariotties*. O volume de metano era transformado

em massa de metano de acordo com a seção 4.8. Como observado na Tabela 5.3, o R₂ obteve uma produção de metano superior ao R₁, chegando a um máximo de 97gCH₄/d.

Com base nos valores experimentais de produção de CH₄, foram calculadas as cargas removidas de DQO teórica correspondente, mostrando-se dessa forma, superior à remoção real apresentada pelos reatores durante o mesmo período amostral, o que indica uma possível influência da variação diária de temperatura sobre o desempenho dos reatores, visto que as medições foram realizadas nas horas mais quentes do dia.

A concentração de metano no biogás foi determinada através de cromatografia gasosa, sendo observado uma concentração de 75% de CH₄ para o R₁ e 63% para o R₂. Vale ressaltar que o R₂ apresentou maior vazão de biogás como também operou em faixas de pH efluente inferior comparado ao R₁, tendo, dessa forma, influenciado na concentração de CH₄.

Tabela 5.3: Quantificação da produção diária de metano, DQO teórica correspondente ao CH₄ produzido e carga orgânica diária removida pelos reatores durante o mesmo período de medição.

Reator		gCH ₄ /d	gDQO _{CH₄} /d	gDQO _{removida} /d
R ₁	Máximo	82,9	333,6	241,5
	Mínimo	48,6	195,7	177,8
	Médio	64,4	259,2	215,4
R ₂	Máximo	97,1	390,8	294,4
	Mínimo	63,4	255,1	202,4
	Médio	78,2	314,6	254,8

5.2.3 Caracterização da biomassa presente nos reatores

No início da operação, os reatores foram inoculados com uma concentração de SVT relativamente baixa, porém com um volume de inóculo relativamente alto o que resultou numa densa expulsão do lodo, evidenciada pela quantificação feita após 40 dias de operação, onde o reator R₁ baixou a massa de lodo presente inicialmente de 702 gSVT para 501 gSVT e o R₂, de 588 gSVT para 461 gSVT, como pode ser visto na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Quantificação da biomassa do interior dos reatores no decorrer de toda a fase experimental.

Data	R ₁				R ₂			
	ST (g/L)	SVT (g/L)	Volume (L)	Massa (gSVT)	ST (g/L)	SVT (g/L)	Volume (L)	Massa (gSVT)
Inóculo/28/06	57,6	39	18	702	45	28	21	588
09/08/2011	70	50,14	10	501	41,5	27,13	17	461
22/08/2011	55,3	37,8	12	454	35,7	22,77	12	273
06/10/2011	55	40	14	557	37	22,7	16	363
22/11/2011	64,7	41,12	17	709	41,3	25,8	18,5	475

Embora os reatores tenham sido operados a baixa velocidade ascensional, não foi possível manter uma elevada massa de lodo nos seus interiores. Entretanto o R₁ manteve, durante toda a operação, uma maior quantidade em termos de massa de SVT em relação ao reator R₂, o que pode estar relacionado ao fato de ter operado em TDH um pouco inferior ao reator R₁. Outra explicação é que a produção de biogás em R₂ era maior e causava mais turbulência no reator e expulsão de lodo

A idade de lodo foi estimada com base na massa de SVT que era diariamente expulsa do reator, considerando que a massa diária de lodo que era produzida no reator era igual à massa diariamente expulsa desse. Foi obtida, dessa forma, uma produção específica de lodo de: 0,08 gSVT/gDQO_{digerido} para o R₁ e 0,09 gSVT/gDQO_{digerido} no R₂. Estes valores são relativamente altos para digestão anaeróbia de efluentes líquidos de onde se conclui que uma parte dos sólidos em suspensão no vinhoto não era degradada, mas expulsa do reator.

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

$$R_s = MS_v / ME_v \quad (5.3)$$

Onde,

MX_v = massa de lodo presente no reator;

ME_v = massa diária expulsa de lodo volátil;

Foram estimados valores de $R_s = 38$ d em R_1 e $R_s = 19$ d em R_2 . Estes valores são relativamente curtos para digestores funcionando a uma temperatura de 25 °C e podem, em parte, explicar que a eficiência de remoção do material orgânico não era muito elevada.

Atividade Metanogênica Específica (AME)

No decorrer da operação, os reatores tiveram seus lodos submetidos a testes de AME a fim de avaliar a evolução da capacidade específica do lodo em produzir metano. Na Tabela 5.5 estão apresentados os valores de AME obtidos em testes realizados no início, antes da inoculação do lodo, e outros três testes realizados nos dias 43°, 72° e 113° de operação.

Como observado o reator R_2 teve significativa evolução, aumentando sua AME de 0,44 gDQO-CH₄/gSVT.dia, no início da operação, para 0,92 gDQO-CH₄/gSVT.dia em cerca de 4 meses de operação. O lodo do R_1 , por sua vez, não conseguiu ter o mesmo aumento nos valores de AME, quando comparado ao reator R_2 , tendo seu valor máximo em 0,68 gDQO-CH₄/gSVT.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 aos microrganismos fluorescentes no reator operado com alta eficiência de remoção de matéria orgânica.

Vale ressaltar que foram realizados vários testes de AME, submetidos a diferentes relações microrganismo/alimento (M/A), concentração inicial de substrato, como também o tipo de substrato, sendo, no entanto, considerados para efeitos comparativos da AME dos lodos dos reatores, os testes em que foi mantida uma mesma relação de M/A, estando na faixa de 0,33 gSVT/gDQO e concentração inicial do substrato na faixa de 13 gDQO/l e vinhoto como substrato.

Tabela 5.5: Evolução da Atividade Metanogênica Específica (gDQO-CH₄/gSVT.dia) dos lodos dos reatores, no início e no decorrer da operação.

PERÍODO	UASB-R ₁ AME (gDQO/gSVT.dia)	UASB-R ₂ AME (gDQO/gSVT.dia)
Inóculo - 28/06	0,44	0,44
09/08/2011	0,68	0,75
18/09/2011	0,68	0,90
18/10/2011	0,60	0,92

Embora tenha submetido a biomassa a substratos com elevadas concentrações de DQO, essa não interferiu no valor da AME quando o substrato foi o próprio vinhoto. Entretanto, outro teste de AME foi realizado usando três diferentes substratos sendo: vinhoto, acetato de sódio (numa solução de 40 g/L de CH_3COONa) e uma mistura de acetato e vinhoto na proporção 1:1, em diferentes frascos reacionais todos com uma concentração de DQO de 15.000 mg/L. Como observado na Figura 5.5, os frascos contendo acetato de sódio apresentaram menores valores de AME (0,39 gDQO- CH_4 /gSVT.dia para o R_1 e 0,47 gDQO- CH_4 /gSVT.dia para R_2), quando comparados aos outros. Isso pode ter ocorrido, porque embora o acetato seja o principal precursor da metanogênese, altas concentrações podem ser tóxicas, inibindo assim a atividade das arqueias metanogênicas.

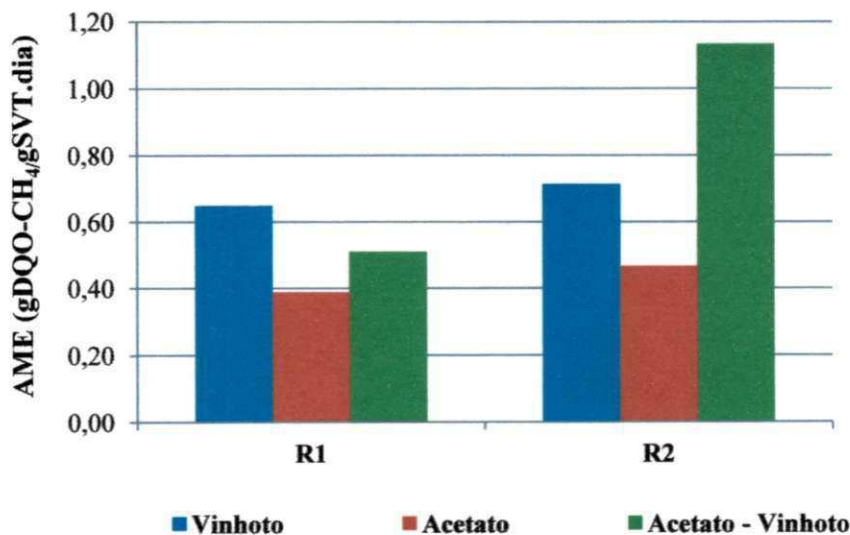


Figura 5.5: Avaliação da AME do lodo dos reatores R_1 e R_2 tendo como substrato vinhoto, acetato de sódio e uma mistura de vinhoto e acetato, em diferentes frascos de reação.

Por outro lado, observa-se que o lodo do R_2 apresentou melhor valor de AME (1,13 gDQO- CH_4 /gSVT.dia) quando o substrato utilizado foi uma mistura de acetato de sódio e vinhoto, quando comparado aos frascos contendo apenas vinhoto (0,72 gDQO- CH_4 /gSVT.dia), fato não observado no R_1 . Isso reforça a possibilidade de uma distinção do microbiológico presente no lodo de cada reator

Siqueira (2008), ao término da operação de um reator anaeróbio de leito fluidizado, submeteu o lodo do reator a testes de AME utilizando como substrato vinhoto de cana-de-açúcar em diferentes concentrações (5.000, 10.000 e 20.000 mg/L e vinhoto “in natura”) e acetato de sódio em concentração de 1.200 mg/L. Foi observada uma AME para acetato de

0,85 gDQO-CH₄/gSVT.dia, um pouco maior que a dos frascos contendo vinhaça de 20.000 mg/L (0,60 gDQO-CH₄/gSVT.dia) e “in natura” (0,34 gDQO-CH₄/gSVT.dia), porém menor que as dos frascos contendo 10.000 mg/L (0,94 gDQO-CH₄/gSVT.dia) e 5.000 mg/L (1,21 gDQO-CH₄/gSVT.dia).

Sedimentabilidade do lodo dos reatores UASB R₁ e R₂

A fim de avaliar a sedimentabilidade dos lodos, no final da fase experimental, os lodos dos reatores foram submetidos a testes pelo método dinâmico, sendo observado a expansão da camada de lodo numa batelada quando submetida a vários valores da velocidade ascendente de líquido. Na Tabela 5.6 são resumidos os parâmetros operacionais durante os testes dinâmicos. Estes foram usados para construir a Figura 5.6 para os dois lodos. Pode ser verificado que o modelo de Vesilind se aplica bem aos lodos granulados dos sistemas operados, tendo em vista que a relação entre a velocidade de sedimentação e a concentração em boa aproximação é semi logarítmica.

Na Tabela 5.7 estão apresentados os valores das constantes de Vesilind (K e V₀), bem como o coeficiente de correlação. Conclui-se que os lodos, apesar de apresentarem valores bem diferentes da AME tinham sedimentabilidades bem semelhantes. O valor da constante k (a compressibilidade do lodo) é relativamente grande, comparado com os dados obtidos por Souza (2011), e indica uma sedimentabilidade classificada como boa, mas não excelente (Tabela 3.4).

Tabela 5.6: Valores referentes ao teste de sedimentabilidade, dos lodos dos reatores R₁ (a) e R₂ (b).

Q (L/h)	VA (m/h)	H (cm)	Volume (L)	Xt (g/L)	Ln (v)
(a)					
0,00	0,00	9,00	0,50	40,24	
3,90	0,78	20,00	1,05	19,11	-0,25
5,52	1,10	24,00	1,25	16,05	0,09
7,80	1,55	29,00	1,50	13,37	0,44
11,40	2,27	36,00	1,86	10,84	0,82
18,60	3,70	46,00	2,36	8,53	1,31
(b)					
0,00	0,00	19,00	1,00	37,02	
3,12	0,62	33,50	1,73	21,39	-0,48
5,28	1,05	35,50	1,83	20,22	0,05
7,50	1,49	44,50	2,28	16,21	0,40
10,80	2,15	57,00	2,91	12,72	0,77
18,60	3,70	78,00	3,97	9,33	1,31

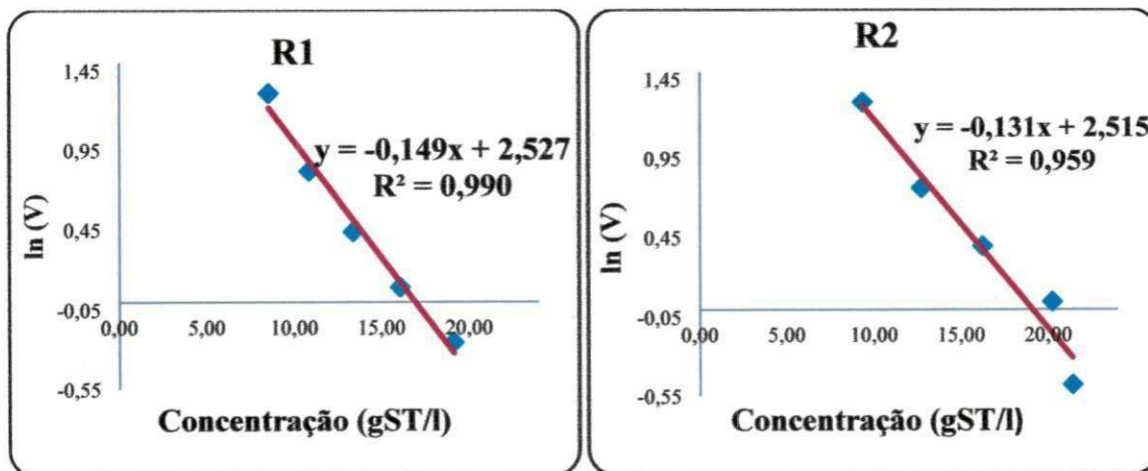
**Figura 5.6:** Representação gráfica da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo para os reatores R₁ e R₂.

Tabela 5.7: Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade.

Reator	K	V ₀	R ²
R ₁	0,141	12,51	0,99
R ₂	0,131	12,36	0,96

Tabela 5.8: Velocidades ascensionais (m/h) limites (velocidades estorvadas) para concentrações 5 a 50 gST/l.

Reator	Constante		Concentração (gST/l)									
	K	V ₀	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
R ₁	0,14	12,5	6,18	3,05	1,51	0,75	0,37	0,18	0,09	0,04	0,02	0,01
R ₂	0,13	12,4	6,42	3,33	1,73	0,90	0,47	0,24	0,13	0,07	0,03	0,02

Com base nos valores das constantes de Vesilind da Tabela 5.7, foram determinadas as velocidades estorvadas (v) ou velocidades limites de fluxo para diferentes concentrações (Tabela 5.8). De posse dos valores da Tabela 5.8 foi construído a Figura 5.7, a qual contém as curvas que relacionam a velocidade com a respectiva concentração de SVT resultante. Deste modo é possível calcular a concentração de lodo que pode ser retida no reator em função da velocidade ascensional aplicada. Tendo em vista que os reatores foram operados em velocidades ascensionais do líquido em média de 0,09 e 0,11 m/h, respectivamente para os reatores R₁ e R₂, seria possível, com base nos dados da Tabela 5.6, manter uma concentração de 35 g ST/L no interior dos respectivos reatores. Entretanto, como observado na Tabela 5.4 os reatores apresentaram uma concentração superior a 35 gST/L, tanto para o R₁ como o R₂, o que pode estar relacionado ao fato dessa configuração UASB – Y possuir a zona de sedimentação separada do corpo do reator, sendo pouco influenciada pela velocidade ascensional do líquido.

Os reatores monitorados por Souza (2011), na segunda fase de operação onde foi inoculada uma mistura de lodo sanitário e industrial tratando vinhoto com uma velocidade ascensional de 1 m/h, tiveram seus lodos após 94 dias de operação submetidos a testes de sedimentabilidade. Os reatores (R₁, R₂, R₃ e R₄) apresentaram respectivamente para a constante K (0,083 g/l, 0,084 g/l, 0,071g/l e 0,075 g/l) e para a constante V₀ (16,01 m/h, 19,26 m/h, 21,57 m/h e 14,83 m/h) e velocidades estorvadas para uma concentração de 30 gST/l de 0,88 (R₁), 1,02 (R₂), 1,8 (R₃) e 1,07 (R₄). O autor classificou as características de sedimentabilidade como muito boa e excelente.

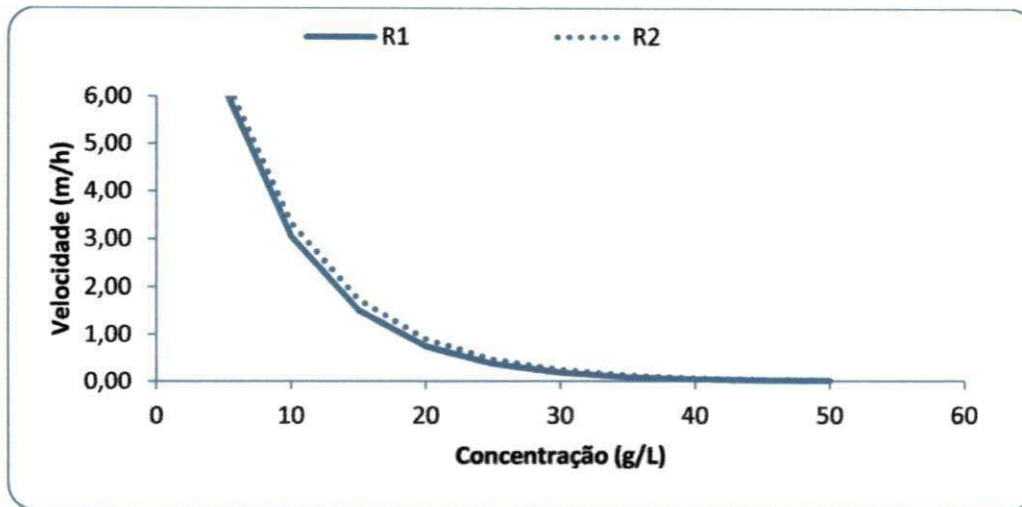
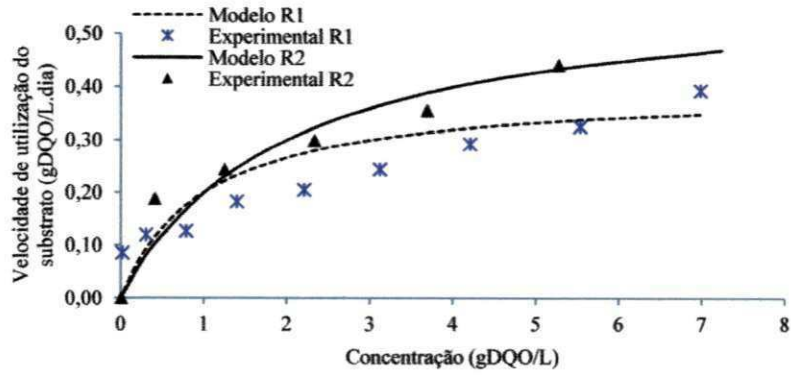


Figura 5.7: Representação gráfica das velocidades de sedimentação estorvadas em função da concentração de sólidos dos lodos dos reatores R_1 e R_2 .

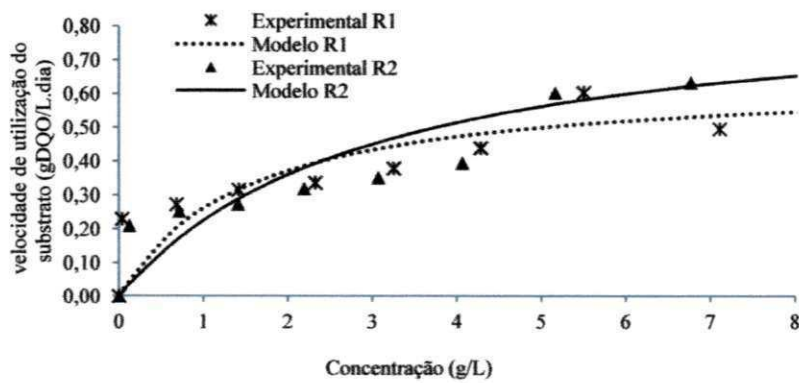
5.2 Determinação dos parâmetros cinéticos aparentes do lodo dos reatores R_1 e R_2

Os valores das constantes cinéticas de meia saturação de Monod (K_s) e da velocidade de utilização do substrato em função da fração de lodo ativo ($f_a K_m$), foram estimados com base no ajuste dos valores teóricos aos valores experimentais, observados a partir da produção de CH_4 nos frascos reacionais de acordo com seção 4.7.2. Na Figura 5.8 está apresentada a curva de melhor correlação entre os valores experimentais e os valores teóricos e na Tabela 5.9 estão apresentados os valores das constantes cinéticas ($f_a K_m$ e K_s) que originaram as curvas teóricas ajustadas aos dados experimentais dos lodos do reator R_1 e R_2 .

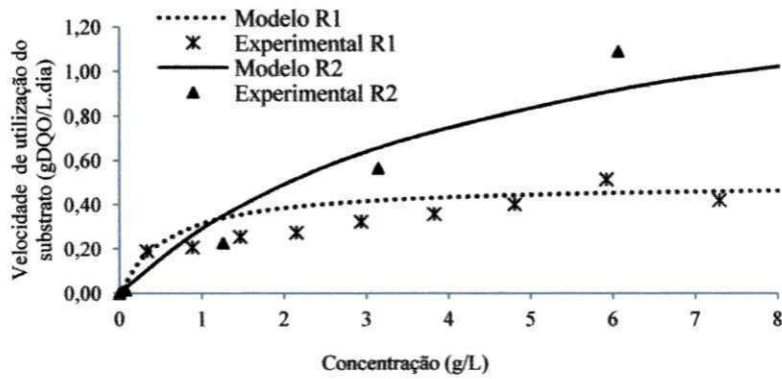
Vale ressaltar que foram considerados somente valores da DQO menores de 7 g/l porque é possível que concentrações maiores de DQO na forma de AGV sejam tóxicos e, de alguma maneira, podem diminuir a taxa de produção de metano.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.8: Ajuste dos parâmetros cinéticos teóricos aos valores experimentais: (a) teste usando como substrato, vinhoto (13,3 gDQO/L), (b) teste usando vinhoto (8,3gDQO/L), (c) teste usando como substrato uma mistura de acetato e vinhoto (8,3gDQO/L).

Tabela 5.9: Valores referentes ao teste para determinação da constante (K_s) e a taxa máxima de utilização do substrato dos lodos extraídos dos reatores R_1 e R_2 .

Teste	Reator	gSVT/L	gDQO/L	K_s (g/L)	$f_a K_m$ (gDQO/L.dia)	Substrato
a	R_1	4,4	13,3	1,00	0,40	vinhoto
	R_2	4,4	13,3	2,00	0,60	
b	R_1	2,8	8,3	1,50	0,65	vinhoto
	R_2	2,8	8,3	3,00	0,90	
c	R_1	2,8	8,3	0,60	0,50	vinhoto - acetato
	R_2	2,8	8,3	4,50	1,60	

Comparando os valores de $f_a K_m$, observa-se que o reator R_2 gerou um lodo com maior capacidade de degradação do substrato, em relação ao R_1 , indicando, dessa forma, a predominância de um grupo de metanogênicas com maior potencial de produção de metano, possivelmente *Methanosarcina* sp. Por outro lado, observa-se que para concentrações abaixo de 1,5 gDQO/L o R_1 apresentou uma maior taxa relativa de utilização de substrato. Isso indica a predominância de um consórcio de metanogênicas aptas a trabalharem em baixas concentrações de substrato, supostamente *Methanosaeta* sp.

Com relação aos valores de K_s , observa-se que o R_2 apresentou valores bem superiores ao R_1 , o que reforça a idéia da possibilidade da predominância de metanogênicas do gênero *Methanosaeta* no reator R_1 e *Methanosarcina* no reator R_2 . Pois, a predominância de *Methanosarcina* é favorável em altas concentrações de ácido acético, por ter maior taxa de utilização do substrato, apesar de ter menor afinidade do que o gênero *Methanosaeta*, (SPEECE, 1996 *apud* RIBAS, 2006; FERNANDES, 2000).

5.3 Desempenho dos reatores sob temperatura constante de 37°C.

Nesta fase, ficou evidenciada a importância de manter uma alta concentração de SVT no interior de um reator UASB, em função da alta concentração e da boa sedimentabilidade do lodo. Os reatores mantidos em temperatura constante de 37°C, denominados R_3 e R_4 , foram submetidos a COV iniciais bem superiores às que foram submetidos os reatores em temperatura ambiente, tendo sido obtidos excelentes resultados em termos de eficiência de remoção de DQO.

Os reatores R_3 e R_4 foram operados durante um período de 62 dias com respectivos tempos de detenção hidráulica médios de 13,2h e 10,4h, essa variação no TDH entre os dois

reatores se deu em função dos mesmos terem sido alimentados com substrato com mesma concentração de DQO e serem aplicados diferentes taxas de carregamento orgânico.

Na Figura 5.9 está ilustrado o comportamento do reator R₃ em termos de eficiência de remoção de matéria orgânica em função da COV aplicada. Logo no início da operação foi aplicada uma COV de 20 gDQO/L.dia, com 75% de remoção. No 12º dia de operação o reator atingiu a eficiência máxima possível, de acordo com a biodegradabilidade do vinhoto, que foi de 95%, permanecendo essa eficiência até o 28º dia de operação quando a COV foi aumentada para 32 gDQO/L.dia, sendo a eficiência reduzida para 75%. No decorrer da operação o reator teve a COV média aplicada de 35 gDQO/L.dia e sua eficiência média se manteve por volta de 80% de remoção.

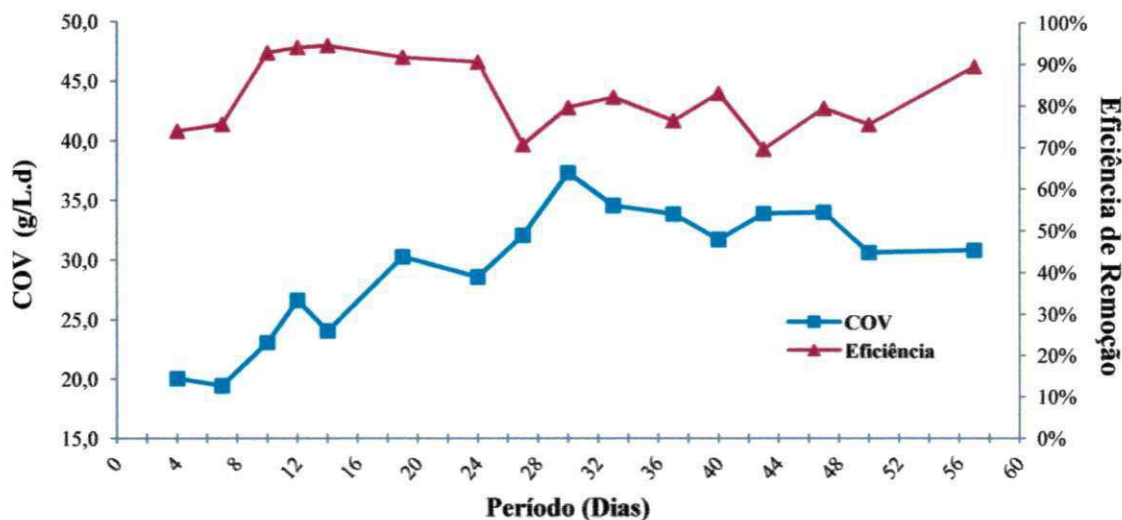


Figura 5.9: Carga orgânica volumétrica aplicada ao Reator R₃ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.

O reator R₄ foi submetido, inicialmente, a uma COV de 24 gDQO/L.dia e apresentou 77% de remoção de DQO, excelente resultado logo no início da operação. A carga foi aumentada gradativamente nas alimentações posteriores até o máximo, com 30 dias de operação, sendo aplicado ao reator uma carga de 48 gDQO/L.dia, tendo sua eficiência reduzida para 65 %, como pode ser observado na Figura 5.10. O reator manteve uma eficiência próxima aos 65% e uma COV, mantida nos últimos 30 dias de operação, de 45 gDQO/L.dia.

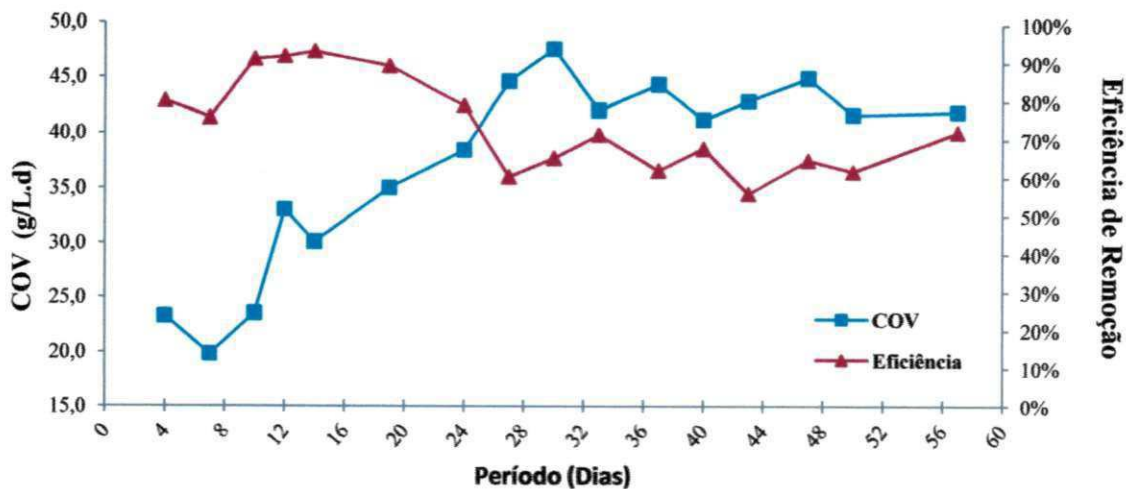


Figura 5.10: Carga orgânica volumétrica aplicada ao Reator R₄ e a respectiva eficiência de remoção de matéria orgânica.

Quanto à estabilidade dos reatores foi avaliada através do pH afluente e efluente. Os reatores apresentaram pH afluente médio de 7,2 e efluente de 7,5 e 7,3, respectivamente para R₃ e R₄, o que indica que os reatores, mesmo submetidos a elevadas cargas orgânicas, não sofreram distúrbios operacionais, mantendo-se estáveis e com elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica.

A Figura 5.11 mostra a $COV_{removida}$ para os dois reatores; como pode ser observado, o R₄ apresentou melhor desempenho, comparado ao reator R₃, alcançando com segurança uma remoção de 31 gDQO/L.dia.

Ao comparar este trabalho com outros já realizados relacionados ao tratamento anaeróbio de vinhoto em reatores de diversas configurações e temperaturas, observa a exemplo de Souza *et al.* (1992), que monitoraram durante 280 dias um reator UASB de 75 m³ operado em temperatura de 55°C, atingindo nos últimos 50 dias de operação uma taxa de carregamento orgânico entre 25 e 30 kgDQO/m³.dia, com uma eficiência de remoção de 72%. Observa-se que embora o reator estudado por Souza e colaboradores tenha apresentado escala 3. 260 vezes maior que os reatores estudados nesta pesquisa, aqui foi possível alcançar taxas de carregamento bem superiores às deles, sendo aplicadas para o R₃ (35 kgDQO/m³.dia) e R₄ (48 kgDQO/m³.dia) e ainda manter alta eficiência, 75% e 65% de remoção, respectivamente.

Ribas (2006) avaliou os resultados obtidos em um reator anaeróbio contendo biomassa imobilizada operado em batelada seqüencial (ASBBR) em escala de bancada com volume de 7,2 L, tratando vinhaça de cana-de-açúcar, sob temperatura mesofílica (35°C) e termofílica (55°C). A COV máxima alcançada pelo reator em temperatura termofílica foi de

5,7 kg/m³.dia e 46% de eficiência de remoção de DQO. No entanto em temperatura mesofílica o reator apresentou estabilidade operacional em COV máxima de 36 kg/m³.dia, com 79% de remoção. O autor atribuiu a instabilidade operacional observada quando o reator foi operado em temperatura termofílica ao acúmulo de ácidos voláteis, principalmente de ácido propiônico, cujas concentrações atingiram valores possivelmente prejudiciais à metanogênese.

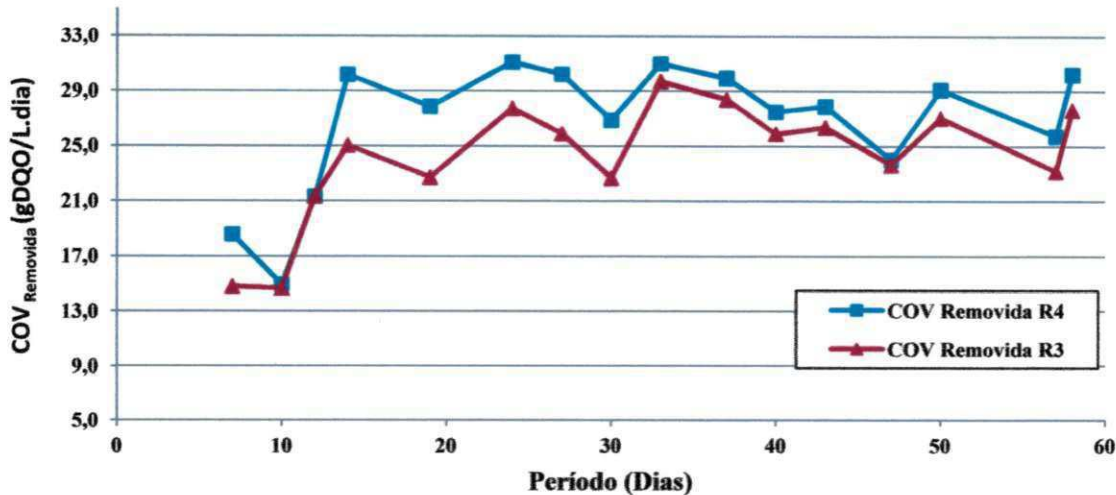


Figura 5.11: Comparação entre as Cargas Orgânicas Volumétricas removidas dos reatores R₃ e R₄ no decorrer de toda a fase experimental do sistema.

Entretanto ao comparar a produção de metano dos reatores, observa-se que os dois reatores apresentaram basicamente a mesma produção, sendo que o R₃ apresentou uma produção média diária de 170 gCH₄/dia e o R₄ 171,7 gCH₄/dia.

Ao estimar a DQO teórica removida, em função do volume do reator, correspondente à produção de metano, os reatores apresentaram remoção média 29,5 gDQO/l.dia e máxima de 30,5 gDQO/l.dia, para R₃ e média de 29,8 gDQO/l.dia, com máxima de 30,7 gDQO/l.dia para o R₄, correspondendo, deste modo, aos valores de COV_{removida}.

Na Tabela 5.10 também estão apresentados os valores do rendimento de metano calculados com base na produção de CH₄. Foi observado um rendimento médio de 0,41 LCH₄/gDQO para o R₃ e 0,39 LCH₄/gDQO para o R₄. Para o mesmo período de medição foram calculados os rendimentos teóricos, obtendo-se valores de 0,40 e 0,42 LCH₄/gDQO para os respectivos reatores. Como se observa, os reatores apresentaram rendimento de metano bem próximos 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. Também

indica que a redução de sulfato não teve uma contribuição importante na remoção de material orgânico como, aliás, a teoria já prevê.

Tabela 5.10: Produção de CH₄ dos reatores R₃ e R₄ em gCH₄/dia.

Data da medição	UASB R3		UASB R4	
	Produção (gCH ₄ /dia)	Rendimento (LCH ₄ /gDQO)	Produção (gCH ₄ /dia)	Rendimento (LCH ₄ /gDQO)
25.09.11	175,81	0,39	171,80	0,37
26.09.11	166,57	0,39	173,78	0,39
28.09.11	177,44	0,46	173,53	0,42
06.10.11	163,01	0,41	163,01	0,39
12.10.11	167,05	0,41	176,69	0,40

5.3.1 Caracterização da biomassa presente nos reatores.

A biomassa inoculada nos reatores UASB - R₃ e R₄ apresentou inicialmente características bem diferentes, comparadas às dos reatores em temperatura ambiente, com uma concentrações de 110 gST/L e 88 gSVT/L, com grânulos grandes e densos. Foi inoculada inicialmente uma massa de aproximadamente 1300 gSVT, em cada reator, resultando, dessa forma, numa densa expulsão de lodo nas primeiras semanas de operação. A idade de lodo, medida após estabilização da expulsão de lodo juntamente com o efluente, mostrou uma idade de lodo foi de 18,5 dias para o R₃ e 11,2 dias para o R₄. A produção específica de 0,09 gSVT/gDQO e 0,13 gSVT/gDQO, respectivamente, tendo como base DQO digerida, valores mais ou menos equivalentes aos obtidos pelos reatores R₁ e R₂.

Tabela 5.11: Características do lodo no interior dos reatores R₃ e R₄ avaliadas no início e no final da operação e quantificação da biomassa expulsa medida nas duas últimas semanas de operação.

Variáveis	25/08/2011	22/10/2011	
	R3 e R4	R3	R4
ST (g/L)	111,17	105,73	121,91
SVT (g/L)	88,3	70,83	74,56
Massa (gSVT)	1324,7	1104,0	1066,0

Mesmo sendo inoculada uma grande quantidade de lodo, ocupando pouco mais de 70% do volume total dos reatores UASB, foi possível estabelecer-se dentro dos mesmos uma grande massa de sólidos voláteis. Essa se deveu às excelentes características do lodo em termos de concentração e sedimentabilidade, como também à configuração do reator UASB – Y que, por possuir o compartimento de decantação separado do corpo do reator, impede, dessa forma, a expulsão do lodo em consequência da turbulência causada pelo biogás gerado no interior do reator.

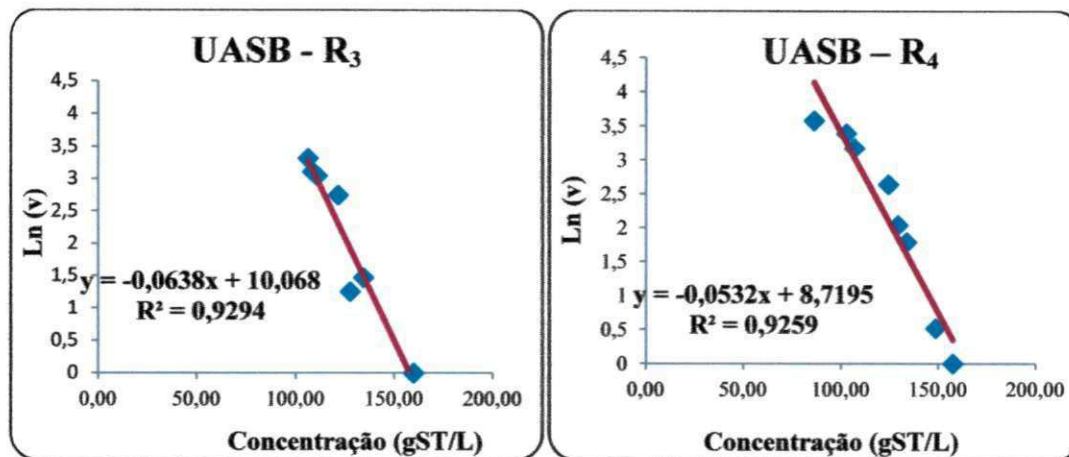
A AME dos lodos dos reatores R_3 e R_4 só foi determinada no momento da partida, sendo uma AME de 0,46 gDQO- CH_4 /gSVT.dia. Entretanto, não foi possível determinar a AME no final da operação, pois uma falha nos sensores que controlavam a temperatura no interior do tanque elevou a temperatura acima de 50°C, levando à total inatividade do lodo.

Sedimentabilidade do lodo dos reatores UASB R_3 e R_4

Para a realização do teste de sedimentação para determinação das constantes de Vesilind, o lodo foi cuidadosamente lavado para retirada da coloração escura, que dificultaria a leitura, depois foi novamente determinada a concentração de sólidos totais e, em seguida, foi procedido o teste. Na Tabela 5.10 estão apresentadas as alturas (coluna 3) e as respectivas concentrações (X_t), obtidas de acordo com a cada velocidade ascensional imposta. A Figura 5.12 mostra graficamente a relação de $\ln(v)$ com a concentração, X_t , base para a determinação das constantes de sedimentabilidade de Vesilind (K e V_0).

Tabela 5.12: Valores referentes ao teste de sedimentabilidade, dos lodos dos reatores R3 e R4.

Q (m ³ /h)	VA (m/h)	H (cm)	Volume (L)	Xt (g/l)	Ln (v)
R3					
0,00	0,0	17,5	0,8	159,86	0
0,14	27,6	25,5	1,20	106,41	3,32
0,11	22,4	25	1,18	108,68	3,11
0,11	21,1	24,5	1,15	111,05	3,05
0,08	15,6	22,5	1,05	121,66	2,75
0,02	4,3	20,5	0,95	134,52	1,47
0,02	3,5	21,5	1,00	127,77	1,25
R4					
0,00	0,0	18	0,9	157,52	0
0,18	35,8	32	1,55	86,19	3,58
0,15	29,7	27	1,30	102,82	3,39
0,12	23,9	26	1,25	106,95	3,17
0,07	14,0	22,5	1,08	124,42	2,64
0,04	7,7	21,7	1,04	129,25	2,04
0,03	6,0	21	1,00	133,79	1,79
0,01	1,7	19	0,90	148,73	0,52

**Figura 5.12:** Representação gráfica da velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo para os reatores R₃ e R₄

Como visto, os reatores R₃ e R₄ apresentaram, com base nas constantes encontradas para cada lodo, características bem superiores às apresentadas pelos reatores mantidos em temperatura ambiente (R₁ e R₂), o que justifica o fato dos reatores mantidos em temperatura constante terem alcançado elevadas taxas de carregamento orgânico e, mesmo assim, mantido alta eficiência de remoção de DQO.

Com relação à velocidade estorvada (Tabela 5.13), por exemplo, para uma concentração de 120 gST, os reatores suportariam, de acordo com as constantes de sedimentabilidade estimadas para ambos, velocidades de 11,5m/h e 10,4 m/h, respectivamente para os reatores R₃ e R₄.

Tabela 5.13: Valores das velocidades estorvadas (m/h), referentes às constantes de sedimentação dos lodos dos reatores R₃ e R₄ para concentrações de 80 a 170 gST/L.

Reator	Constantes		Concentração (gST/L)									
	k	V ₀	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170
UASB - R ₃	0,063	22026	142,6	75,9	40,4	21,5	11,5	6,1	3,3	1,7	0,9	0,5
UASB - R ₄	0,053	6002	86,5	50,9	30,0	17,6	10,4	6,1	3,6	2,1	1,2	0,7

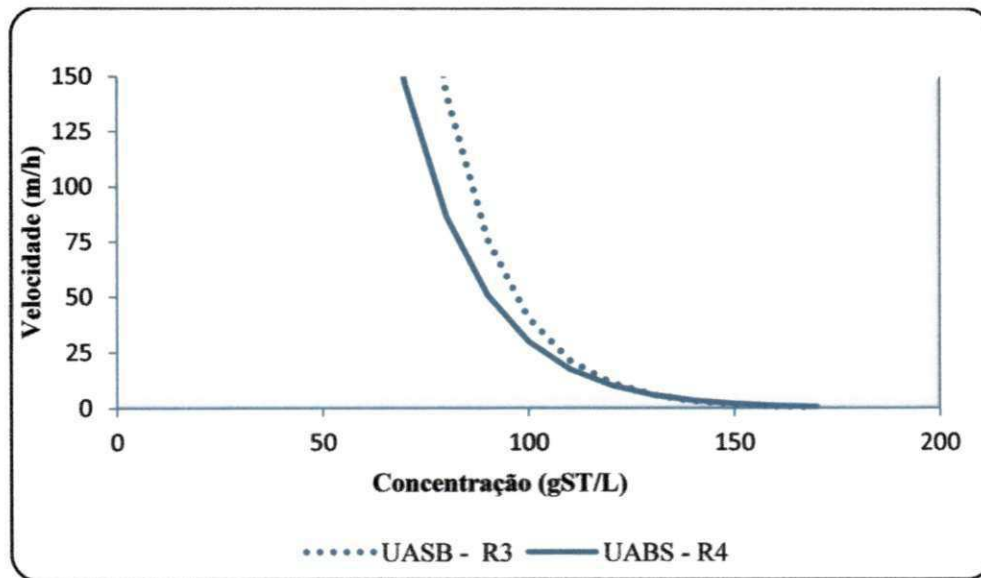


Figura 5.13: Representação gráfica das velocidades de sedimentação estorvadas em função da concentração de sólidos dos lodos dos reatores R₃ e R₄.

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo geral e os objetivos específicos, inicialmente propostos para este trabalho, foi possível avaliar a estratégia de operar reatores UASB sob elevadas taxas de carregamento orgânico, a fim de melhorar as características do lodo, com a predominância de microrganismos metanogênicos de alta taxa de degradação do substrato, concluindo que:

- Comparando o desempenho dos reatores R_1 e R_2 , ambos operados à temperatura ambiental, observou-se um melhor desempenho do segundo reator em termos de $COV_{removida}$, alcançando com segurança uma carga orgânica específica removida de aproximadamente $14 \text{ kgDQO}_{removida}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$, enquanto que o reator R_1 atingiu valores máximos de $10 \text{ kgDQO}_{removida}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$;
- Foi possível melhorar as características do lodo do reator R_2 , no que se refere à capacidade de degradação do substrato, tendo os valores de AME e das constantes cinéticas de Monod, superiores aos valores encontrados para o lodo do R_1 ;
- Embora tenha sido possível melhorar as características específicas de produção de metano do lodo do R_2 , não foi possível melhorar outras características, como sedimentabilidade e concentração de SVT.
- A estratégia de baixar o pH para baixar a atividade de bactérias de baixa capacidade de digestão e estimular o crescimento de bactérias de alta capacidade não deu resultado positivo porque se provocou uma perda acentuada de lodo possivelmente por causa da maior produção de biogás e turbulência no reator. Ainda que a atividade específica do reator tenha melhorado, a capacidade de tratamento diminuiu por causa da perda de lodo;
- Usando-se inóculos diferentes e uma temperatura ótimo para digestão mesofílica, os reatores R_3 e R_4 , alcançaram com segurança valores de $COV_{removida}$ de 29 e 31 $\text{KgDQO}_{removida}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$, respectivamente, o que pode ser considerado um notável êxito para um reator UASB.

- A estratégia operacional de sobrecarga orgânica em digestores anaeróbios pode ser considerada uma importante técnica para predominância de microrganismos com elevadas taxas de produção de metano, sendo assim relevante, quando se tratar de efluentes concentrados como vinhoto, onde, a valorização do material orgânico pela produção de metano e posteriormente energia através do biogás é o objetivo principal do processo.

7 RECOMENDAÇÕES

Para trabalhos futuros sobre o tratamento de vinhoto em reatores em escala de laboratório, recomenda-se, em primeiro lugar, uma caracterização do vinhoto, coletado em diferentes épocas nas usinas, como também, durante a estocagem por longos períodos no laboratório, a fim de avaliar a influência dos fatores avaliados, no desempenho dos reatores, sobretudo, a possível existência de substâncias tóxicas.

Com relação ao teste de AME, utilizar, além de vinhoto, acetato como substrato, porém em pequenas concentrações, tendo em vista que altas concentrações de acetato pode inibir a atividade das metanogênicas (YU *et al.*, 2005; STALEY *et al.*, 2011). Fazer medições do metano produzido nas garrafas sorológicas em tempos curtos (por exemplo: a cada 2 horas), para obtenção de uma maior quantidade de pontos no decorrer do teste, evitando assim, que o valor real da AME seja subestimado.

Comparar a viabilidade da utilização de reator UASB operado sob temperatura termofílica em relação ao mesofílico, dentro dessa mesma estratégia operacional de sobrecarga orgânica, tendo em vista os resultados obtidos na prática de alguns pesquisadores (SOUZA *et al.*, 1992, RIBAS, 2007; VIANA, 2006;) que observaram a predominância de arqueias metanogênicas do gênero *Methanosarcina* em digestores anaeróbios operados em condições termofílicas, no tratamento do vinhoto, apresentando estabilidade operacional, mesmo mantido em elevadas COV_s (SOUZA *et al.*, 1992).

8 REFERÊNCIAS

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; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 th edition. Washington: APHA, 1995. 1203p.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV_s) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle**. *Engenharia . sanitária. Ambiental*. Vol.10. n. 2. 152-161, 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**. *Engenharia . sanitária. Ambiental*. Vol. 12. n.2, 192-201, 2007.

BATSTONE, D. J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S.V.; PAVLOSTATHIS, S. G., ROZZI, A., SANDERS, W. T. M., SIEGRIST, H., VAVILIN, V.A. **The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)**. *Water Science and Technology*. Vol 45, Nº10, 65–73, 2002.

BOE, K. **Online monitoring and control of the biogas process**. Ph.D. Thesis. Institute of Environment & Resources Technical University of Denmark. 47p. 2006.

CAMPOS, J. R. (Coordenador). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES - PROSAB. 464 p., 1999.

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.

CETESB. P4.231. **VINHAÇA – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola.** 12p, 2006.

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

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.

CONAB (2011). Companhia Nacional de Abastecimento: **Acompanhamento da Safra Brasileira: cana-de-açúcar.** Primeiro levantamento, Maio/2011. Disponível em: www.conab.gov.br. Acessado em 03 de agosto de 2011.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.** Ministério do Meio Ambiente. Secretaria do Meio Ambiente, Brasília - DF, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.** Ministério do Meio Ambiente. Secretaria do Meio Ambiente, Brasília - DF, 2011.

CORAZZA, R. I. **Impactos ambientais da vinhaça: controvérsias científicas e lock-in na fertirrigação?.** SOBER - Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural. *XLIV CONGRESSO DA SOBER “Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento”.* Fortaleza – CE. 16p. 2006.

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.

GALAVOTI, R. C. **Efeitos das Relações DQO/SO₄ e das Variações Progressivas da Concentração de Sulfatos no Desempenho de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF).** Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 265p. 2003.

- 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.
- HARADA, K.; UEMURA, S.; CHEN, A. C.; JAYABALASINGHAM. J. **Treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor**. *Applied and Environmental Microbiology*. vol. 51, n.3, p.572 – 579, 1987.
- ISA, ZAID; GRUSENMEYER, S and VERSTRAETE, W. **Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anaerobic Digestion: Technical Aspects**. *Bioresource Technology*. **55**: p. 215-221, 1996.
- KUMAR, G. S.; GUPTA, S.K.; SINGH, G. **Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor**. *Water Research*. v. 41: p.721 – 730, 2007.
- LEITÃO, R. C. **Robustness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions**. Tese de PhD Universidade de Wageningen, Holanda, 2004.
- METCALF, E.; EDDY, M. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4ª ed. New York: McGraw-Hill, 2003. p.1.820.
- 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.
- PANT, D; ADHOLEYA, A. **Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review**. *Bioresource Technology*. 98: p. 2321–2334, 2007.
- PAULA JR, D. R., FORESTI, E. **Sulfide toxicity kinetics of a UASB reactor**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 26, n. 04, p. 669 - 675, 2009.
- PINTO, C. P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável**. Dissertação (mestrado) em Planejamento de Sistema Energético da Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. 147p. 1999.
- RIBAS, M. M. F. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas**. Tese

(Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 198 p. 2006.

RIBAS, M. M. F; FOREST, E. **Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.15 (3): p. 275-282, 2010.

ROCHA, M. A. G. **Estudos da atividade metanogênica de lodos e da biodegradabilidade anaeróbia de efluentes de indústrias de bebidas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Pernambuco, Recife – PE. 120p. 2003.

SAIA, F.; DOMINGUES, M.; PELLIZARI, V.; VAZOLLER, R. **Occurrence of Methanogenic Archaea in Highly Polluted Sediments of Tropical Santos–São Vicente Estuary (São Paulo, Brazil).** *Current Microbiology*. 60: p. 66 – 70, 2010.

SARTI, A., SILVA, A. J., CÔRTEZ, R. S., FORESTI, E. **Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas seqüenciais.** *Engenharia . sanitária. Ambiental*. Vol.13. n. 1. 15-22, 2008.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER.; N. P.; BORGES. L. C. **Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.11, n.1, p.108–114, 2007.

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. 2010.

SOUZA, M. E, FUZARO, G, POLEGADO, A. R. **Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor.** *Water Science & Technology*, 25, (7): p213–222, 1992.

STALEY, B., REYES, F. L., BARLAZ, A. D. **Effect of Spatial Differences in Microbial Activity, pH, and Substrate Levels on Methanogenesis Initiation in Refuse.** *Applied and Environmental Microbiology*. vol. 77, n.7, p.2381 – 2391, 2011.

- STEIL, L. **Avaliação da Atividade Microbiana Metanogênica na Lagoa de Estabilização Anaeróbia da Estação de Tratamento de Esgotos Sanitários do município de Cajatí, vale do Ribeira do Iguape, São Paulo.** Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 267p. 2007.
- ÚNICA - **União da Agroindústria Canavieira de São Paulo.** Disponível em www.unica.com.br. Consultado em 20/09/2011.
- VAN HAANDEL A. C., MARAIS G.V.R: **O Comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para operações e projetos.** Campina Grande, PB: Ed Epgraf, 488p. 1999.
- VAN HAANDEL, A. C. **Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool paraproteger 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.; LETTINGA, G. **Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente.** Epgraf. Campina Grande, 1994.
- VAZOLLER, R. F, MANFIO, G. P, CANHOS, V. P. **REINOS CRENARCHAEOTA, EURYARCHAEOTA E KORARCHAEOTA. Diversidade no domínio archaea.** *Programa de Pesquisas em Caracterização, Conservação e Uso Sustentável da Biodiversidade do Estado de São Paulo (BIOTA/FAPESP)*, Vol. 1, Capítulo 2, 1999.
- VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio de vinhaça em reator UASB operado na faixa termofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo da carga orgânica.** Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 88 p. 2006.
- VICH, D. V. **Comunidade microbiana e produção de metano em reator anaeróbio em batelada com metilamina como fonte de carbono.** Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 128 p. 2010.
- 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).

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.