

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

UTILIZAÇÃO DE VINHAÇA NA SAFRA E DE MELAÇO NA ENTRESSAFRA PARA A PRODUÇÃO DE METANO EM REATORES UASB

Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira

Coorientadora: Prof. Dra. Rose Maria Duda

Coorientador: Msc. Valciney Gomes de Barros

**Trabalho apresentado a Faculdade de
Tecnologia de Jaboticabal - Fatec, para
obtenção do título de Tecnólogo em
Biocombustíveis.**

**Jaboticabal – SP
2º Semestre/2014**

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

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: UTILIZAÇÃO DE VINHAÇA NA SAFRA E DE MELAÇO NA ENTRESSAFRA PARA A PRODUÇÃO DE METANO EM REATORES UASB

AUTOR: LUANA MARTINI PUGLIANO

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO ALVES DE OLIVEIRA

COORIENTADOR(A): PROF. DRA. ROSE MARIA DUDA

COORIENTADOR: Msc. VALCINEY GOMES DE BARROS

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à Fatec-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

ROSE MARIA DUDA

JULIANA DA SILVA VANTINI

LEONARDO LUCAS MADALENO

Data da apresentação: 04 de dezembro de 2014.

Martini Pugliano, Luana

M978u Utilização de vinhaça na safra e de melaço na entressafra para a produção de metano em reatores UASB / Luana Martini Pugliano.— Jaboticabal : Fatec, 2014.

51p.

Orientador: Roberto Alves de Oliveira

Coorientadora: Rose Maria Duda

Coorientador: Valciney Gomes de Barros

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, 2014.

1. Tratamento anaeróbio mesofílico. 2. Reatores UASB. 3. Carga orgânica volumétrica. 4. Biogás. I. Oliveira, R. A. II. Título.

CDD 628.54

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTO

À Deus por ter me abençoado até aqui e me ajudado nos momentos mais difíceis.

Ao Professor Dr. Roberto Alves de Oliveira pela orientação e confiança por ter me dado a oportunidade da realização deste trabalho.

À Professora Dra. Rose Maria Duda pela coorientação, por ter acreditado em mim sempre e ter me ajudado neste trabalho. Agradeço pela sua paciência, compreensão, pelos seus conselhos e por sempre estar presente.

Ao Valciney que me ajudou muito durante a realização deste trabalho, agradeço pela sua grande contribuição e pela amizade.

Aos Professores da Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal (FATEC) pela contribuição dos conhecimentos adquiridos até aqui e aos amigos de turma pela convivência e amizade durante todo o curso. A CAPES pela concessão da bolsa de estudos PIBITI.

A Faculdade Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Câmpus de Jaboticabal, Departamento de Engenharia Rural e Laboratório de Saneamento Ambiental pelas instalações experimentais e laboratoriais para a realização do trabalho de pesquisa.

Aos meus pais e a minha tia Izabel que sempre me apoiaram e estiveram presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao meu namorado Antônio por estar sempre ao meu lado e me ajudar em diversos momentos.

Obrigada a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

UTILIZAÇÃO DE VINHAÇA NA SAFRA E DE MELAÇO NA ENTRESSAFRA PARA A PRODUÇÃO DE METANO EM REATORES UASB

Neste trabalho avaliou-se a produção de metano, através da digestão anaeróbia da vinhaça e do melaço de cana-de-açúcar, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), em dois reatores UASB (R1 e R2) com volumes de 40,5 e 21,5 L, operados na faixa de temperatura mesofílica. Os reatores UASB foram operados durante 441 dias, dos quais durante 230 dias utilizou-se a vinhaça como afluente (safra 1), de 230 a 350 dias utilizou-se o melaço de cana-de-açúcar como afluente alternativo para o período de entressafra e de 350 a 441 dias novamente foi utilizado a vinhaça com o início da safra seguinte (safra 2). Os reatores foram operados com tempo de retenção hidráulica (TDH) de 2,8 d e COV de 5,0 a 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e R2. As maiores eficiências de remoção da DQO_{total} foram, respectivamente, de 55% e 60%, com a aplicação de COV de 5,0 a 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹. As maiores produções volumétricas de metano ocorreram no período de safra 1 atingindo valores de até 0,3 e 0,5 L CH₄ (L d)⁻¹ no R1 e R2, respectivamente. O metano produzido durante o tratamento anaeróbio da vinhaça pode contribuir para o desenvolvimento da indústria sendo utilizado como fonte de energia e a estabilização da vinhaça, um afluente industrial com alto poder poluente, colaborando com a proteção ambiental.

Palavras-chave: Tratamento anaeróbio mesofílico. Reatores UASB. Carga orgânica volumétrica. Biogás.

ABSTRACT

VINASSE USE DURING THE HARVEST AND MOLASSES USE BETWEEN HARVESTS FOR METHANE PRODUCTION IN REACTORS UASB

In this study it was evaluated the production of methane by anaerobic digestion of vinasse and molasses from sugarcane, increasing gradually the organic load rate (OLR) on two UASB reactors (R1 and R2) each with a volume of 40.5 and 21.5 L in the mesophilic temperature range. The UASB reactors were operated for 441 days, from 230 days running which it was used vinasse as affluent (harvest 1), 230-350 days we used molasses from sugarcane as an alternative affluent during the harvest period and 350-441 days. Vinasse was used again with the beginning of the next harvest (harvest 2). The reactors were operated with a hydraulic retention time (HRT) of 2.8 and OLR of 5.0 to 12.5 g total COD (L d)⁻¹ in R1 and R2. The larger the total COD removal efficiencies were, respectively, 54% and 60%, with the application of OLR from 5.0 to 12.5 g total COD (L d)⁻¹. The most volumetric production of methane was during the harvest 1 period, reaching values of up to 0.3 to 0.5 L CH₄ (L d)⁻¹ in R1 and R2, respectively. The methane produced during the anaerobic treatment of vinasse may contribute to the development of industry, which is used as a source of energy and the stabilization of vinasse, an industrial affluent with high pollution power, contributing to environmental protection.

Keywords: *Mesophilic anaerobic treatment. UASB Reactors. Organic load rate. Biogas.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma esquemático com as principais alternativas para a utilização ou disposição da vinhaça de cana-de-açúcar. Adaptado de Christofolletti et al (2013).	17
Figura 2- Processo de conversão intracelular e principais consórcios microbianos nos sistema anaeróbico. Fonte: adaptado de Chernicharo (1997).	18
Figura 3- Representação esquemática (A) e foto do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios UASB (R1 e R2) (B). TQ – Tanque de armazenamento de afluente, G1 e G2 – Gasômetros do R1 e R2.	24
Figura 4- Valores de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbico da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.	31
Figura 5- Valores de Concentrações de alcalinidade total (AT) no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbico da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.	31
Figura 6- Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbico da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.	32
Figura 7- Valores de carga orgânica volumétrica (COV) aplicada nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbico da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.	33
Figura 8- Concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizando a vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e o melaço na entressafra.	37
Figura 9- Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizando a vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e o melaço na entressafra.	38
Figura 10- Produção volumétrica de metano durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) no período de tratamento da vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e o melaço na entressafra.	39
Figura 11- Porcentagem de metano no biogás no tratamento anaeróbico da vinhaça durante o período de safra 1, início da safra 2 e o melaço na entressafra.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características da vinhaça resultante de mostos de melaço, de caldo de cana e de mostos mistos (VIANA, 2006).	16
Tabela 2. Composição do melaço de cana de açúcar	21
Tabela 3- Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.....	27
Tabela 4- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), e ácidos voláteis totais (AVT) do afluente e efluentes do R1 e a relação AI:AP nos efluente do R1 obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra 1 e início da safra 2 e do melaço no período de entressafra.	29
Tabela 5- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), e ácidos voláteis totais (AVT) do afluente e efluentes do R2 e a relação AI:AP nos efluente do R2 obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra 1 e início da safra 2 e do melaço no período de entressafra.	30
Tabela 6- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQOtotal e DQOdiss dos afluente e efluentes, e eficiência de remoção para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do reator UASB R1 no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.	34
Tabela 7- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQOtotal e DQOdiss dos afluente e efluentes, e eficiência de remoção para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do reator UASB R2 no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.	34
Tabela 8- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), do reator UASB R1 tratando vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e melaço na entressafra.	36
Tabela 9- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), do reator UASB R2 tratando vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e melaço na entressafra.	36
Tabela 10- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %), das produções volumétrica e específica de metano, durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça da safra 2013, início da safra 2014 e do melaço na entressafra 2013/ 2014.	41
Tabela 11- Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB, R1, tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início de safra 2 e do melaço na entressafra.	42
Tabela 12- Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB, R1, tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica	

(COV), no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início de safra 2 e do melaço na entressafra.	43
Tabela 13- Valores médios e coeficientes de variação (c.v em %) da relação SV/ST do lodo da manta dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início de safra 2 e do melaço na entressafra.	44
Tabela 14- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiências de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK), do fósforo total (P-total) e do nitrogênio amoniacal do reator UASB R1, durante a safra 1 e início de safra 2, e com melaço durante a entressafra.	45
Tabela 15- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiências de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK), do fósforo total (P-total) e do nitrogênio amoniacal do reator UASB R2, com a vinhaça durante a safra de 2013 e início de safra 2014, e com melaço durante a entressafra 2013/2014.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	Vinhaça de cana-de-açúcar: Principais características	15
2.2	Alternativas tecnológicas para a destinação da vinhaça no Brasil	16
2.3	Digestão anaeróbia	17
2.4	Digestão anaeróbia da vinhaça	19
2.5	O Melaço de cana-de- açúcar	20
2	OBJETIVOS.....	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1	Local e período	23
4.2	Instalações experimentais	23
4.3	Lodo de inóculo	25
4.4	Afluente dos reatores	25
4.5	Carga orgânica volumétrica (COV).....	25
4.6	Adição de nutrientes	25
4.7	Controle do pH da vinhaça e do melaço.....	26
4.8	Análises físico-químicas realizadas.....	26
4.9	pH e alcalinidades.....	26
4.10	Ácidos voláteis totais (AVT).....	26
4.11	Demanda química de oxigênio (DQO).....	27
4.12	Produção de biogás.....	27
4.13	Composição do biogás.....	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	pH e alcalinidade e ácidos voláteis totais	29
5.2	Demanda química de oxigênio	33
5.3	Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2).....	35
5.4	Produção e composição do Biogás	39
5.5	Sólidos totais e voláteis no lodo dos reatores UASB, R1 e R2.	41
5.6	Teores de N e P nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2).....	44
6	CONCLUSÃO.....	48

1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma cultura de grande expressão econômica no Brasil, sendo cultivada em todas as regiões do País. A área cultivada com esta planta destinada à atividade sucroenergética na safra 2013/2014 está estimada em 8.799.150 ha, distribuídas em todos estados produtores. A indústria canavieira obteve 23,3 milhões de m³ de etanol, 38,2 milhões de toneladas de açúcar, com a moagem de cana de 588,5 milhões de toneladas na safra de 2012/2013 (UNICA 2013).

O etanol é o biocombustível mais utilizado no mundo (WANG *et al.*, 2012). A vinhaça é o resíduo final da fabricação do etanol (LAIME *et al.*, 2011) e estima-se que para cada litro de etanol produzido da cana-de-açúcar são gerados de oito a dezoito litros de vinhaça (FERREIRA *et al.*, 2011).

A vinhaça é utilizada principalmente na fertirrigação da cana-de-açúcar nas áreas adjacentes às instalações industriais produtoras de etanol, em virtude da presença de matéria orgânica e nutrientes. Porém, a aplicação de vinhaça de forma indiscriminada no solo pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas (SATYAWALY e BALAKRISHNAN, 2007).

Uma alternativa de minimizar este impacto é a conversão da matéria orgânica da vinhaça em gás metano, através da biodigestão anaeróbia. O metano pode ser utilizado na geração de energia que pode ser empregada em vários processos da indústria sucroenergética. As vantagens de se utilizar a biodigestão anaeróbia é a baixa produção de lodo e a conversão de aproximadamente 50% da demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) da vinhaça em biogás (ESPANÃ-GAMBOA *et al.*, 2012). Existem vários modelos de reatores anaeróbios para produção de biogás, destacando-se o reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em virtude da configuração que permite a retenção dos micro-organismos no sistema, e consequentemente o aumento da eficiência do processo.

O funcionamento de sistemas anaeróbios na indústria sucroenergética é sazonal, pois está diretamente ligado à geração de resíduos orgânicos passíveis de tratamento, como a vinhaça. Para o funcionamento dos sistemas anaeróbios, durante o período de entressafra, em virtude do seu baixo custo e disponibilidade, pode-se utilizar o melaço, subproduto do processo de produção do açúcar, como substrato alternativo para a produção de metano. O melaço pode ser utilizado no período de entressafra em virtude dele poder ser conservado durante a safra de cana-de-açúcar, para ser usado na manutenção dos reatores durante a entressafra.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a conversão anaeróbia da vinhaça em duas safras de cana-de-açúcar e melaço na entressafra no período de 441 dias utilizando reatores anaeróbios UASB, para a produção do metano.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vinhaça de cana-de-açúcar: Principais características

Segundo Rodrigues e Campanhola (2003) os impactos ambientais das atividades agrícolas são em geral delicados e bastante dependentes de fatores pouco controláveis como temperatura, chuvas, ventos; e atingem grandes áreas de forma pouco precisa, pouco evidente, intermitente e de difícil quantificação, como a perda de solos, produção de gases, erosão, contaminação de águas subterrâneas.

A vinhaça é considerada o principal subproduto da indústria sucroenergética, e em décadas atrás, já provocava nos órgãos de controle ambiental preocupação quanto a seus impactos ambientais. O tema despertava a atenção de cientistas e era objeto de estudos nas décadas de 40 e 50. Até o final dos anos 70, volumes crescentes de vinhaça eram lançados nos mananciais superficiais (FREIRE e CORTEZ, 2000).

A região de Ribeirão Preto concentra grande parte da produção de açúcar e etanol, e está localizada exatamente sobre a chamada zona de recarga do Aquífero Guarani, um dos mais importantes da América do Sul. Nesta região, os lençóis subterrâneos são relativamente próximos da superfície, o que os torna vulneráveis a infiltrações de substâncias poluentes, especialmente os sais potássio e nitratos (CORAZZA, 2006).

A composição da vinhaça está relacionada com fatores, como a natureza e composição da matéria prima, sistema usado no preparo do mosto, método de fermentação adotado (Tabela 1), sistema de condução da fermentação alcoólica, espécie da levedura utilizada, tipo de aparelho utilizado na destilação e modo de destilação adotado (FREIRE e CORTEZ, 2000).

A vinhaça possui em suas características odor forte e coloração marrom escura. A cor escura é devido à presença de melanoidinas que são polímeros formados através das reações de Maillard entre compostos amino e açúcares. A melanoidina é um composto tóxico para alguns microrganismos no tratamento de efluentes residuais. Outros compostos presentes são os fenólicos, caramelo e melanina (WILKIE et al., 2000).

Tabela 1. Características da vinhaça resultante de mostos de melaço, de caldo de cana e de mostos mistos (VIANA, 2006).

PARÂMETRO	MELAÇO	CALDO	MISTO
pH	4,2 a 5,0	3,7 a 4,6	4,4 a 4,6
Temperatura	80 a 100	80 a 100	80 a 100
DQO (mg/l)	65000	15000 a 33000	45000
DBO (mg/l)	25000	6000 a 16500	19800
Sólidos Totais (mg/l)	81500	23700	52700
Sólidos Voláteis (mg/l)	60000	20000	40000
Sólidos Fixos(mg/l)	21500	3700	12700
Nitrogênio (mg/lN)	450 a 1600	150 a 700	480 a 710
Fósforo (mg/l P ₂ O ₅)	100 a 290	10 a 210	9 a 200
Potássio (mg/l K ₂ O)	3740 a 7830	1200 a 2100	3340 a 4600
Cálcio (mg/l CaO)	450 a 5180	130 a 1540	1330 a 4570
Magnésio (mg/l MgO)	420 a 1520	200 a 490	580 a 700
Sulfato mg/(SO ₄)	6400	600 a 760	3700 a 3730
Carbono (mg/lC)	11200 a 22900	5700 a 13400	8700 a 12100
Relação C/N	16 a 16,27	19,7 a 21,07	16,4 a 16,43
Matéria orgânica (mg/l)	63400	19500	38000

2.2 Alternativas tecnológicas para a destinação da vinhaça no Brasil

A partir da interdição do lançamento da vinhaça em rios e aquíferos superficiais, a questão sobre o que fazer com a vinhaça é parte da pauta da pesquisa tecnológica. Com a perspectiva de aumento substancial da produção de vinhaça e, com o aumento do controle sobre a disposição do resíduo, surgiram diversas iniciativas em busca de novas tecnologias para solucionar o problema (LAIME et al.,2011).

No Brasil é comum a prática de aplicação da vinhaça *in natura* na agricultura como fertilizante, através do processo chamado de fertirrigação. A aplicação de vinhaça como fertirrigação é processo conjunto de irrigação e adubação, que consiste na utilização da própria água para conduzir e distribuir o fertilizante químico ou orgânico na lavoura, que pode ser feita por qualquer sistema de irrigação (VIEIRA, 1986 apud SILVA, 2009). Segundo Ribas (2007) esta prática deve ser utilizada quando a matéria orgânica estiver estabilizada.

A utilização de processo anaeróbio é uma das tecnologias mais adequadas para a estabilização das altas concentrações de matéria orgânica presente na vinhaça. O tratamento anaeróbio da vinhaça resulta na produção de biogás, que pode ser utilizado na própria indústria como forma de energia. O biogás produzido e purificado possui poder calorífico semelhante ao do gás natural (SZYMANSKI et al., 2010). O efluente produzido pode ser

utilizado com muito mais segurança na aplicação no solo, devido a redução da matéria orgânica (VIANA, 2006).

A viabilidade econômica da tecnologia anaeróbia pode ser facilitada pela valorização do metano, por ser um combustível alternativo, além da implantação de controle ambiental mais rigoroso, que pode dificultar a prática da fertirrigação, que atualmente é considerada a melhor solução encontrada pelo setor sucroenergético (LAIME *et al.*, 2011).

As principais alternativas para a utilização da vinhaça estão apresentadas na Figura 1.

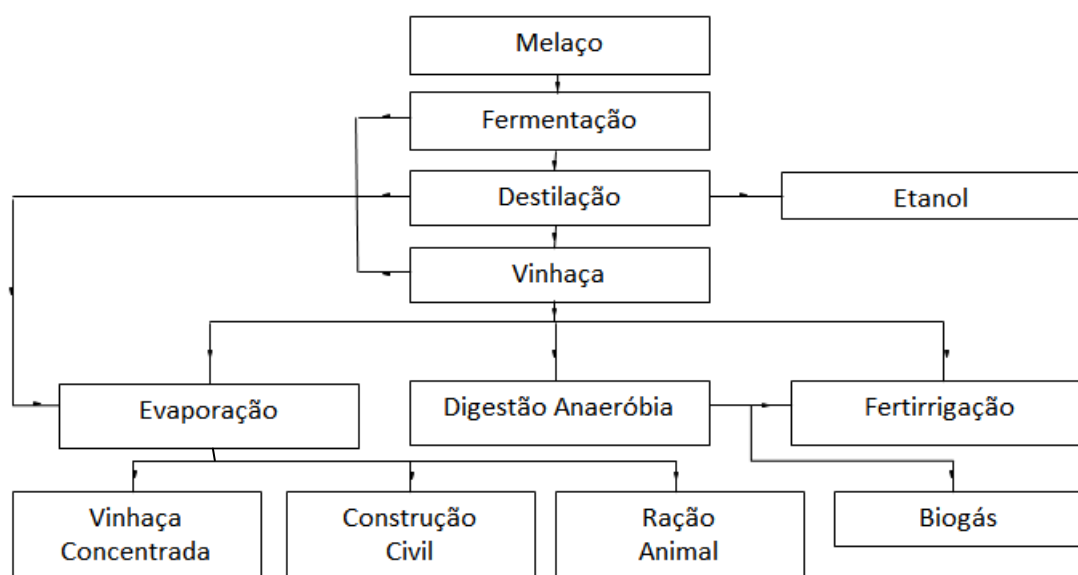


Figura 1- Fluxograma esquemático com as principais alternativas para a utilização ou disposição da vinhaça de cana-de-açúcar. Adaptado de Christofolletti et al (2013).

2.3 Digestão anaeróbia

O tratamento de resíduos utilizando a digestão anaeróbia é um processo biológico que ocorre na ausência de oxigênio livre, e o processo é dividido em vários estágios, como: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 2).

Os complexos orgânicos são hidrolisados, convertidos para uma variedade de intermediários, os quais serão posteriormente reduzidos a metano e dióxido de carbono. A interdependência dos micro - organismos é o fator chave no processo de digestão anaeróbia (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

A diversidade de micro - organismos envolvidos no processo depende basicamente do tipo de matéria orgânica adicionada ao sistema de tratamento. As bactérias formadoras de ácidos são bastante resistentes e capazes de suportar bruscas mudanças das condições externas

e de alimentação, ao contrário das arqueias metanogênicas, bastante suscetíveis a alterações nas condições ambientais.

Pelo fato da digestão anaeróbia ser um sistema sensível devido à sua complexidade e interação entre os micro-organismos fermentativos e metanogênicos, é necessário criar um ambiente com condições ideais para que esses microrganismos cresçam e se desenvolvam, para garantir bons níveis de remoção da carga orgânica no reator. Dentre os fatores, devem ser considerados a temperatura, pH e a presença de nutrientes e ainda, outros como presença de substâncias tóxicas, oscilações quantitativas e qualitativas das águas residuárias, etc.

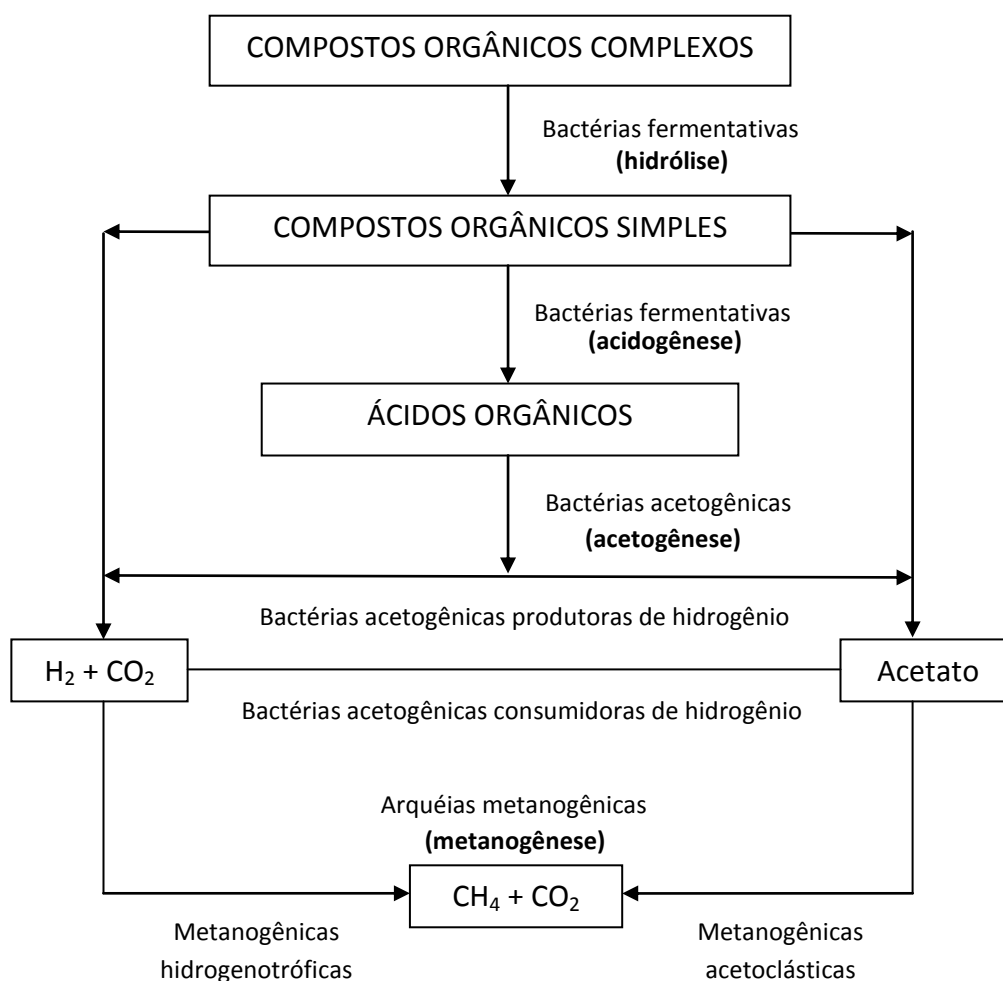


Figura 2- Processo de conversão intracelular e principais consórcios microbianos nos sistema anaeróbio. Fonte: adaptado de Chernicharo (1997).

2.4 Digestão anaeróbia da vinhaça

A digestão anaeróbia da vinhaça tem sido objetivo de vários estudos ao longo dos anos. Souza *et al.* (1992) avaliaram o desempenho de reator UASB, em escala piloto, utilizando lodo granulado como inóculo no tratamento da vinhaça. O reator foi operado sob condições termofílicas, submetido ao aumento gradual de carga orgânica, atingiu eficiência de remoção de DQO de 72%, com COV de até 30 g DQOtotal (L d)⁻¹. Driessen *et al.* (1994) utilizaram um reator UASB de 1500 m³ sob condições termofílicas, com COV de até 22 g DQOtotal (L d)⁻¹ e TDH de 6,0 dias, obtiveram remoção de DQO de 88%.

Kaparaju *et al.* (2010) avaliaram um reator UASB no tratamento da vinhaça sob condições de temperatura termofílica com TDH de 2 dias. Os resultados indicaram que a COV influenciou a produção de metano. Os valores de produção específica de metano foram de até 0,155 L CH₄ (g DQO removida)⁻¹ com COV de 17,1 g DQOtotal (L d)⁻¹. O aumento da COV para 41,2 g DQOtotal (L d)⁻¹ resultou em baixos rendimentos de metano, o que permitiram aos autores concluir que a digestão anaeróbia termofílica da vinhaça em reatores UASB, para a produção de metano, é viável apenas para COV aplicadas de até 17,1 g DQOtotal (L d)⁻¹.

Ribas e Foresti (2010) avaliaram a influência do bicarbonato de sódio (NaHCO₃) no desempenho do reator anaeróbio batelada sequencial com biomassa imobilizada tratando vinhaça a 55 e a 35°C. Os valores de eficiência de remoção de DQO foram de 43 a 78% a 55°C e de 75 a 85% a 35°C. A suplementação de alcalinidade mostrou-se essencial para a estabilidade do processo, sendo requerida em menor quantidade a 35°C.

O trabalho de Gao *et al.* (2007) e trabalhos mais recentes, assim como de España-Gamboa (2012) e de Van Haandel *et al.* (2013), apresentaram resultados animadores, cujos destaques são os altos valores de COV aplicadas e os valores de conversões de DQO a metano, para o sistema de tratamento anaeróbio em condições mesofílicas.

Gao *et al.* (2007) avaliaram o desempenho de um reator UASB mesofílico (37°C) com volume de 8,2 L, no tratamento de águas residuárias de destilaria por 420 dias, com aumento de COV de 5,0 a 48,3 g DQOtotal (L d)⁻¹. Os autores obtiveram eficiência de remoção de DQOtotal de 80 a 97% e a produção volumétrica de metano aumentou linearmente de 1,6 para 11,5 L CH₄ (L d)⁻¹ com o aumento da COV de 5,0 até 33,3 g DQOtotal (L d)⁻¹, e com produção específica de 0,32 L CH₄ (g DQO removida)⁻¹, muito próxima ao valor teórico que é de 0,35 L CH₄ (g DQO removida)⁻¹.

España-Gamboa et al. (2012) avaliaram um reator UASB em escala laboratorial no tratamento da vinhaça em condições de temperatura mesofílica ($30 \pm 5^\circ\text{C}$), durante 70 dias. O objetivo do estudo foi determinar a COV ideal para a operação do reator UASB modificado para tratamento da vinhaça obtida a partir da produção de etanol hidratado. A maior eficiência de remoção de DQO obtida foi de 69%, os valores de COV variaram de 7,3 a 22,2 g DQOtotal (L d)⁻¹. A COV considerada ideal foi a COV de 17,1 g DQOtotal (L d)⁻¹, com produção específica de metano de 0,263 L CH₄ (g DQO removida)⁻¹ e concentração de metano no biogás de 84%.

Van Haandel *et al.* (2013) avaliaram a conversão anaeróbia da vinhaça em quatro reatores UASB (23 L), sendo dois reatores operados sob condições de temperaturas mesofílicas e os outros dois reatores operados sob condições termofílicas. Os autores concluíram em seu trabalho que as maiores COV foram alcançadas nos sistemas de tratamento anaeróbio sobre condições mesofílicas atingindo valores de COV até 50 g DQOtotal (L d)⁻¹, com potencial de produção de energia elétrica, através da produção de biogás, de 2 a 2,5 KW m⁻³.

2.5 O Melaço de cana-de-açúcar

O melaço é um dos principais subprodutos da produção de açúcar, no setor sucroenergético, sendo produzido na proporção de 40 a 60 kg/t de cana processada e é um dos mais importantes materiais utilizados na produção comercial do etanol, devido à quantidade gerada no processo de produção do açúcar (SOUZA, 2010).

A composição do melaço de cana-de-açúcar é muito variável, pois depende de fatores agrícolas e industriais. Os principais componentes do melaço são a água, carboidratos, compostos de origem orgânica como os aminoácidos, ácidos carboxílicos, proteínas, vitaminas, fenóis e outros (Tabela 2). O melaço contém açúcares redutores e parte de sacarose não cristalizada.

O melaço é frequentemente utilizado na fermentação para produção de etanol, também é utilizado como matéria-prima para fabricar cachaça, rum, fermentos biológicos e é usado largamente em rações animais (SILVA, 2008). Em virtude da presença de grande quantidade de açúcares fermentescíveis em sua composição, ele constitui adequada fonte de carbono para o metabolismo microbiano, o que o torna interessante alternativa a ser estudada para a produção de energia, através do processo de biodigestão anaeróbia.

De acordo com estudos experimentais realizados por Park *et al.*, (2010) é possível obter mais energia, utilizando o melaço de cana-de-açúcar, para a produção de metano e hidrogênio, de aproximadamente 13,2 MJ/ L do que a utilização do melaço para a produção de etanol, onde obtêm-se 9 MJ/L.

Tabela 2. Composição do melaço de cana de açúcar

Componentes	Teor
DQO (g/L)	1100
Concentração de sólidos - Brix (°B)	79,5
Sólidos totais (%)	75,0
Extrato livre de nitrogênio (%)	63,0
Açúcares totais (%)	46,0
Cinzas (%)	8,1
Proteínas (%)	3,0
Lipídios totais (%)	0,0
Fibras totais (%)	0,0
Minerais	
Potássio (%)	2,4
Cloro (%)	1,4
Cálcio (%)	0,8
Enxofre (%)	0,5
Sódio (%)	0,2
Fósforo (%)	0,08
Minerais traço	
Ferro (mg/kg)	249,0
Cobre (mg/kg)	36,0
Manganês (mg/kg)	35,0
Zinco (mg/kg)	13,0
Vitaminas	
Colina (mg/kg)	745,0
Ácido pantotênico (mg/kg)	21,0
Riboflavina (mg/kg)	1,80
Tiamina (mg/kg)	0,90
Biotina (mg/kg)	0,36

Fonte: Adaptado de Oliveira (2005).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de dois reatores UASB (R1 e R2), operados sob condições mesofílicas (37°C), no tratamento da vinhaça no período de safra de 2013 (safra 1) e início da safra de 2014 (safra 2), e a utilização do melaço como substrato para manutenção dos reatores no período de entressafra de 2013/2014, para a produção de metano e o descarte do efluente com potencial para ser usado como fertilizante na agricultura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Local e período

O trabalho foi realizado na área experimental do Laboratório de Saneamento Ambiental, do Departamento de Engenharia Rural, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

O experimento se iniciou em junho de 2013 até agosto de 2014.

4.2 Instalações experimentais

O experimento foi constituído por dois reatores UASB, em escala de bancada, com volumes de 40,5 e 21,5 L, para o R1 e R2, respectivamente, caixa armazenadora de afluente, bomba de diafragma, selos hidráulicos e gasômetros.

No corpo dos reatores UASB, R1 e R2, foram instalados os registros para coleta de amostras de lodo, constituindo cinco pontos no R1 e quatro pontos no R2 de coleta de lodo. Eles foram denominados P1, P2, P3, P4 e P5 e distribuídos ao longo da altura dos reatores, as quais eram de 97,8 e 108,5 cm, respectivamente (Figura 3).

A distribuição dos pontos de coleta de lodo teve por base uma espiral imaginária envolvendo o corpo do reator, permitindo que os pontos de amostragem fossem instalados de forma a não coincidirem.

A alimentação do afluente nos reatores UASB foi realizada por meio de bombas diafragmas, com vazão de $14,5 \text{ L d}^{-1}$ no R1 e de $7,7 \text{ L d}^{-1}$ no R2. Acoplados às saídas de gás dos reatores UASB foram instalados gasômetros, por meio dos quais foi efetuado o monitoramento da produção de biogás.

Os reatores UASB, R1 e R2, foram operados separadamente. Foram utilizados dois reatores e com tamanhos diferentes simplesmente por precaução em virtude da aplicação da COV constante e pelo caso de ocorrer o desequilíbrio do sistema de algum dos reatores e comprometer o experimento.

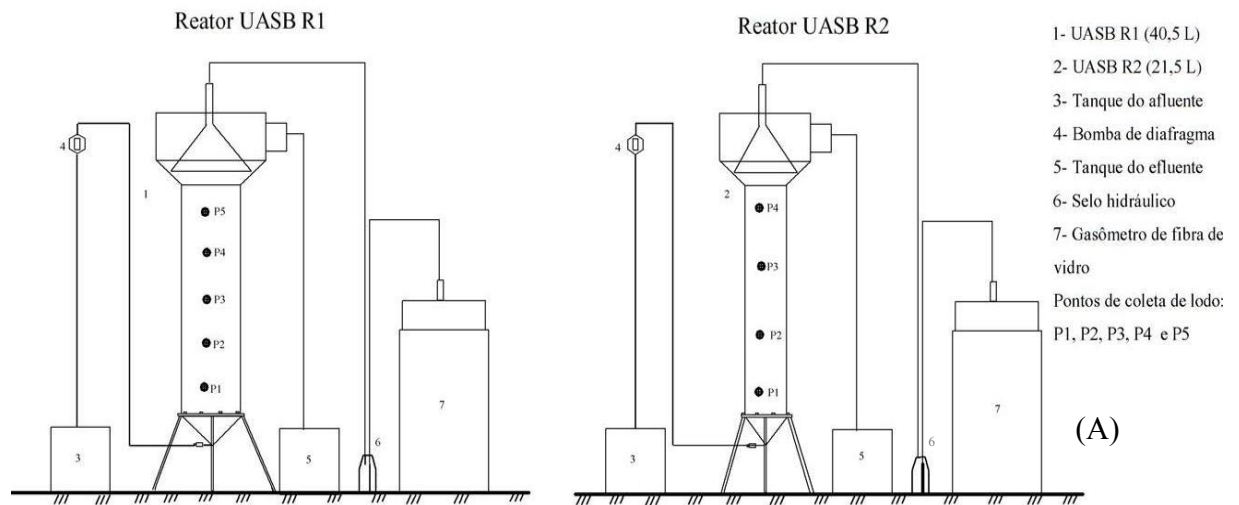


Figura 3- Representação esquemática (A) e foto do sistema de tratamento com os reatores anaeróbios UASB (R1 e R2) (B). TQ – Tanque de armazenamento de afluente, G1 e G2 – Gasômetros do R1 e R2.

4.3 Lodo de inóculo

Os reatores UASB utilizados já encontravam-se em funcionamento e o lodo de inóculo já estava adaptado com a vinhaça. As características do inóculo estão descritas no trabalho de Barros (2013).

4.4 Afluente dos reatores

O afluente utilizado foi a vinhaça *in natura* no período de safra da cana-de-açúcar e o melaço no período da entressafra. A vinhaça utilizada para a alimentação dos reatores UASB foi coletada semanalmente em Usina Sucroenergética da Região de Ribeirão Preto- SP. O melaço também foi fornecido pela mesma usina.

4.5 Carga orgânica volumétrica (COV)

Os reatores UASB, foram operados com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2,8 dias, durante 441 dias.

Foram utilizados dois reatores UASB (R1 e R2), operados separadamente, para avaliar a aplicação de COV de até $12,5 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ na safra de 2013 e início da safra de 2014. As COV foram calculadas dividindo-se a demanda química de oxigênio ($\text{DQO}_{\text{total}}$) do afluente pelo tempo de detenção hidráulica do reator (TDH).

As COV aplicadas foram crescentes de $5,0 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, durante 100 dias, e de $5,0$ a $12,5 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ até 230 dias. Com a utilização do melaço de cana-de-açúcar no período de entressafra foi necessário diminuir a COV de 12 a $5,0 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, até 350 dias e depois aumentou-se a COV de $5,0$ a $10,0 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ com a retomada da vinhaça, até 441 dias.

4.6 Adição de nutrientes

As quantidades químicas de $\text{DQO}_{\text{total}}$, nitrogênio Kjeldahl (NK) e fósforo total (P-total) encontradas na vinhaça *in natura* foram de 45.000, 470 e 62 mg L^{-1} , respectivamente. Portanto não atenderam a quantidade mínima de DQO: N: P = 350:5: 1 para o adequado desenvolvimento microbiano, recomendado por Souza *et al.* (1992) para o tratamento anaeróbio da vinhaça. Para a suplementação de fósforo e nitrogênio foram adicionados a vinhaça e ao melaço o di-Hidrogenofosfato de Potássio Monobásico (KH_2PO_4), pois segundo Chen *et al.* (2008) raramente ocorrem efeitos tóxicos do potássio sobre a microbiota de reatores anaeróbios, além dele ser pouco removido nos reatores anaeróbios o efluente poderá ser utilizado na fertirrigação.

O melaço de cana-de-açúcar também foi suplementado com fósforo e nitrogênio para atender a relação DQO:N: P = 350:5: 1.

4.7 Controle do pH da vinhaça e do melaço

Os valores médios do pH da vinhaça *in natura* foram de aproximadamente 4,5. Portanto houve necessidade de correção para manter o pH próximo a faixa considerada ótima para o desenvolvimento da microbiota metanogênica, de 6,7 a 7,8 (Van Haandel, 1994). Para isso, foi utilizada durante todo o período de operação dos reatores a recirculação do efluente do R1 e do R2 para o aproveitamento da alcalinidade gerada nos reatores para a correção do pH. A utilização de bicarbonato (NH_4HCO_3) no afluente dos reatores R1 e R2 foi necessária no período de utilização do melaço na entressafra e da vinhaça na safra 2, para manter os valores do pH do afluente acima de 6,0.

4.8 Análises físico-químicas realizadas

Na Tabela 3 estão apresentadas as análises físicas e as determinações químicas executadas nas amostras compostas do afluente e efluentes, no lodo e no biogás durante os ensaios, bem como as frequências e as fontes das metodologias.

4.9 pH e alcalinidades

Os parâmetros alcalinidade total (AT), obtidos com a titulação da amostra até pH 4,30 e alcalinidade parcial (AP), com titulação até pH 5,75, foram determinados segundo metodologias descritas por APHA, AWWA, WEF (2005) e Jenkins et al. (1983). A determinação da AP tem o objetivo de distinguir a contribuição relativa do efeito tampão produzida por bicarbonatos. Por meio desta metodologia determinou-se também o valor da alcalinidade intermediária (AI), entre o pH 5,75 e 4,30, o qual foi calculado por $\text{AI} = \text{AT} - \text{AP}$ e indica a alcalinidade devido a presença de ácidos orgânicos voláteis.

4.10 Ácidos voláteis totais (AVT)

A determinação de AVT por titulometria é baseada no volume de hidróxido de sódio consumido para elevar o pH de 4,0 para 7,0. Inicialmente, extrai-se da amostra o gás carbônico, reduzindo o pH para 3,4 e mantendo-se a amostra por 3 minutos em ebulição, conforme descrito por Dilallo e Albertson (1961).

Tabela 3- Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.

EXAMES E DETERMINAÇÕES	FREQUÊNCIA	REFERÊNCIAS
Afluente e efluentes		
pH	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500 H ⁺ B)
Demanda química de oxigênio (DQO _{total}); DQO das frações dissolvida (DQO _{diss.})	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Método: 5220 – B); Oliveira (1997).
Alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI)	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005); Dilallo e Albertson (1961)
Sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV)	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005), (Métodos: 2540 - C e 2540 – E)
Ácidos voláteis totais (AVT)	Duas vezes \ semana	Dilallo e Albertson (1961)
Nitrogênio Kjeldahl (NK)	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) N(Método:4500-N-C)
Nitrogênio amoniacal	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (1998) (Método Semi-Micro Kjeldahl)
Fósforo total	Duas vezes \ semana	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: 4500-P-C)
Lodo		
Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)	Quinzenalmente	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método 2540 – B e 2540 – E)
Biogás		
Produção	Diariamente	(Método: Gasômetros)- Oliveira (1997)
Composição	Semanal	APHA; AWWA; WPCF (2005) (Método: cromatografia gasosa)

4.11 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO total foi determinada pelo método colorimétrico e a digestão com refluxo fechado em tubos de cultura. Para a determinação da DQO dissolvida à amostra bem homogeneizada foi filtrada através de membrana de fibra de vidro padrão, e o filtrado resultante foi coletado e submetido às metodologias para a determinação de DQO, segundo APHA, AWWA, WEF (2005). A DQO devido à fração dos sólidos suspensos foi obtida pela diferença entre o valor da DQO total e da DQO dissolvida.

4.12 Produção de biogás

Foi determinada pelo volume de biogás produzido diariamente, medindo-se a temperatura do biogás e o deslocamento vertical dos gasômetros e multiplicando-se o valor

aferido pela área da seção transversal interna dos gasômetros. Após cada leitura os gasômetros foram zerados, descarregando-se todo o gás neles armazenados.

A correção do volume de gás para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), de 1 atm e 0 °C foi efetuada por meio da expressão que resulta da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac:

Onde:

V_o = volume corrigido do biogás;

P_o = pressão corrigida do biogás (10332,72 mmcoluna de água);

T_o = temperatura corrigida do biogás, em K;

V_1 = volume do biogás nas condições de leitura (área do gasômetro multiplicada pela leitura, sendo as áreas de 0,057 m², para os gasômetros dos reatores R1 e R2, respectivamente);

P_1 = pressão do biogás no gasômetro, em mm de coluna de água (pressão atmosférica do local + pressão interna do gasômetro),

T_1 = temperatura do biogás no instante de leitura, em K.

Como a pressão atmosférica média de Jaboticabal é de 9632,43 mm coluna de água ,resultou na seguinte expressão para a correção do volume de biogás para 0°C e 1 atm:

$$V_o = \frac{V_1}{T_1} 255,51$$

4.13 Composição do biogás

As análises de composição do biogás foram realizadas semanalmente para determinação dos teores de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). As amostras foram coletadas e posteriormente analisadas em cromatográfico gasoso.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 pH e alcalinidade e ácidos voláteis totais

Os valores médios de pH dos afluentes dos reatores UASB foram mantidos entre 6,4 e 7,0 (R1) e de 6,4 e 7,1 (R2) durante todo o período do experimento (Tabelas 4 e Tabela 5). Portanto, os valores médios de pH do afluente e do efluente dos reatores UASB estiveram na faixa de valores considerada ótima para o desenvolvimento da microbiota metanogênica, de 6,7 a 7,8 (Van Haandel, 1994).

Tabela 4- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), e ácidos voláteis totais (AVT) do afluente e efluentes do R1 e a relação AI:AP nos efluente do R1 obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra 1 e início da safra 2 e do melaço no período de entressafra.

R1		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
pH	Afluente	6,7	6,4	7,0	6,4
	c.v.	6	6	5	4
	Efluente	6,4	7,0	7,2	6,6
	c.v.	7	8	9	35
AP (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	264	550	1440	1120
	c.v.	77	133	41	41,16
	Efluente	440	912	1136	980
	c.v.	57	79	47	65
AI (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	872	1928	3544	3936
	c.v.	60	61	44	20
	Efluente	2112	3000	3592	4708
	c.v.	47	39	41	39
AT (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	Afluente	1128	2324	5024	5104
	c.v.	59	72	38	18
	Efluente	2516	3908	4824	5740
	c.v.	44	38	38	34
AVT (mg L ⁻¹ de CH ₃ COOH)	Afluente	1832	3208	4783	5861
	c.v.	45	52	56	17
	Efluente	3316	4345	5507	6894
	c.v.	32	34	44	20
AI/AP	Efluente	5,1	2,0	3,0	4,0
	c.v.	78	-	68	60

Tabela 5- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) do pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), e ácidos voláteis totais (AVT) do afluente e efluentes do R2 e a relação AI:AP nos efluente do R2 obtidos durante o tratamento da vinhaça no período de safra 1 e início da safra 2 e do melaço no período de entressafra.

R2		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQOtotal (L d)⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
pH	Afluente	6,7	6,2	6,8	6,4
	c.v.	6	5,31	7,93	4,93
	Efluente	7,1	7,4	7,2	7,3
AP (mg L⁻¹ de CaCO₃)	c.v.	4,82	7,36	10,54	9,21
	Afluente	264	416	1008	1156
	c.v.	77	88	106	52
AI (mg L⁻¹ de CaCO₃)	Efluente	752	1848	824	1696
	c.v.	50	32	62	42
	Afluente	872	1872	2024	3604
AT (mg L⁻¹ de CaCO₃)	c.v.	60	53	68	29
	Efluente	2164	2360	2264	4448
	c.v.	35	43	67	23
AVT (mg L⁻¹ de CH₃COOH)	Afluente	1128	2288	3376	4168
	c.v.	59	51	60	34
	Efluente	2792	4300	3168	6148
AI/AP	c.v.	38	28	53	27
	Afluente	3495	3662	3575	4978
	c.v.	39	32	54	25
AI/AP	Efluente	3099	3065	4350	5745
	c.v.	28	45	44	22
	Efluente	2,9	1,0	2,9	2,46
AI/AP	c.v.	37	48	135	20

A interação da alcalinidade com os ácidos voláteis, durante a digestão anaeróbia da vinhaça, fundamenta-se na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados no processo e também tamponar o pH do sistema para evitar variações bruscas de pH. Durante o tratamento anaeróbio da vinhaça na safra 1 os valores médios de alcalinidade total (AT), parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) dos efluentes do R1 e R2 foram crescentes, com o aumento da COV de 5,0 a 12,5 g DQOtotal (L d)⁻¹. As concentrações de AT aumentaram de 1300 a 7100 mg L⁻¹ no efluente do R1 e de 2300 a 7200 mg L⁻¹ no efluente do R2 (Figura 5). Neste período os valores médios das concentrações de ácidos voláteis totais (AVT) foram de 3208 (afluente) e 4345 (efluente) mg L⁻¹ no R1, e de 3495 (afluente) e 3099 (efluente) mg L⁻¹ no R2.

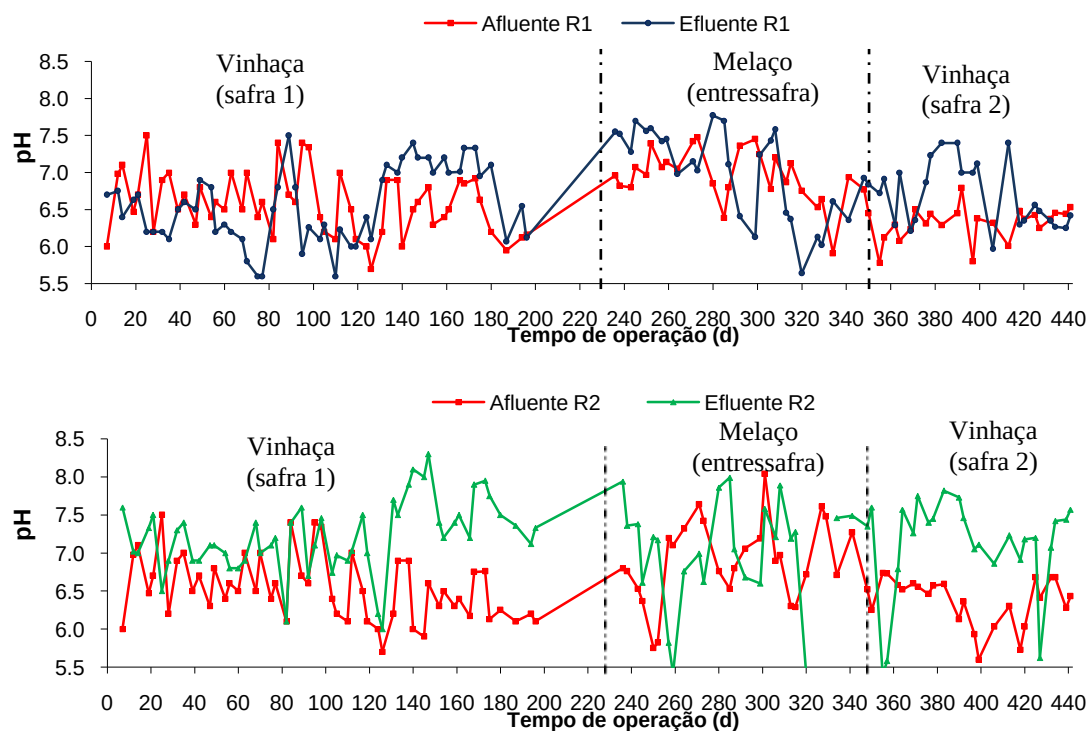


Figura 4- Valores de pH no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.

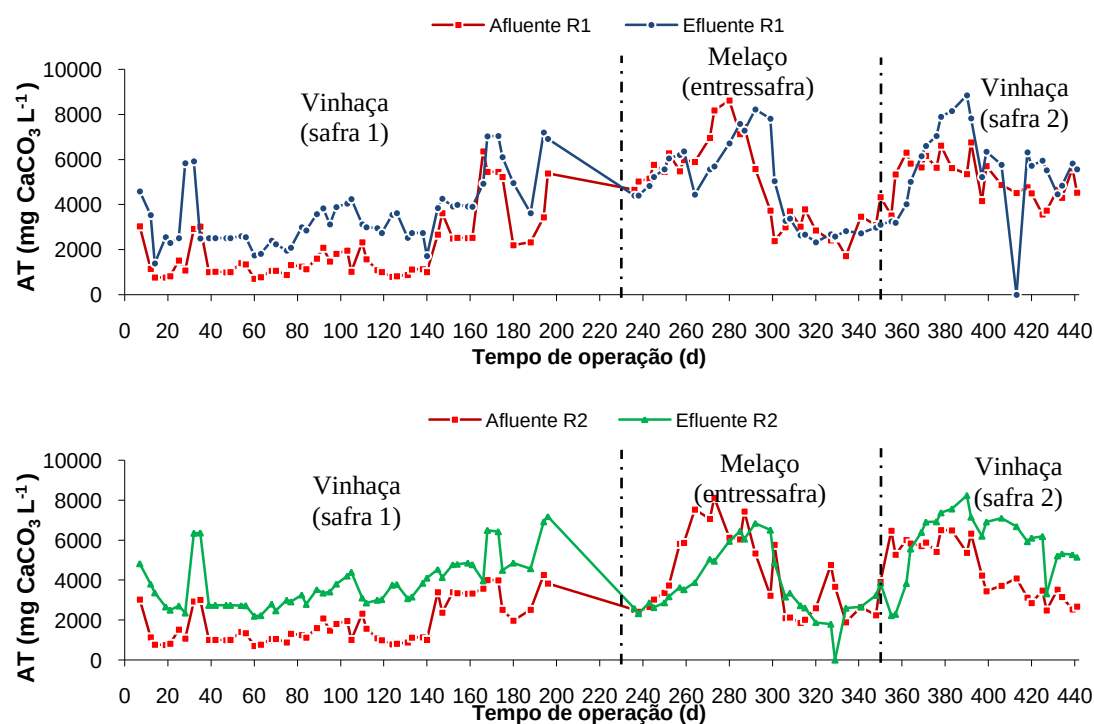


Figura 5- Valores de Concentrações de alcalinidade total (AT) no afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.

Com a utilização do melaço no período de entressafra, após aproximadamente 50 dias de utilização do resíduo, houve queda contínua nas concentrações de AT nos efluentes dos reatores R1 e R2, cujo decréscimo foi de 8200 para 2300 mg L⁻¹ (R1) e de 6800 para 1800 mg L⁻¹ (R2) (Figura 5), tendo como consequência a acumulação dos ácidos. Neste período verificou-se o maior aumento das concentrações de AVT para valores próximos a 10000 mg L⁻¹ no efluente do R1 e valores próximos a 8000 mg L⁻¹ no efluente do R2 (Figura 6). As COV aplicadas neste período foram reduzidas, até valores próximos a 5,0 g DQOtotal (L d)⁻¹, para evitar o decréscimo do pH em virtude a acumulação de ácidos voláteis. Este processo resultou na diminuição das concentrações de AVT e consequentemente no equilíbrio do sistema. Com o início da utilização da vinhaça na safra 2 as COV foram aumentadas gradativamente para valores próximos a 10 g DQOtotal (L d)⁻¹, no R1 e R2 (Figura 7).

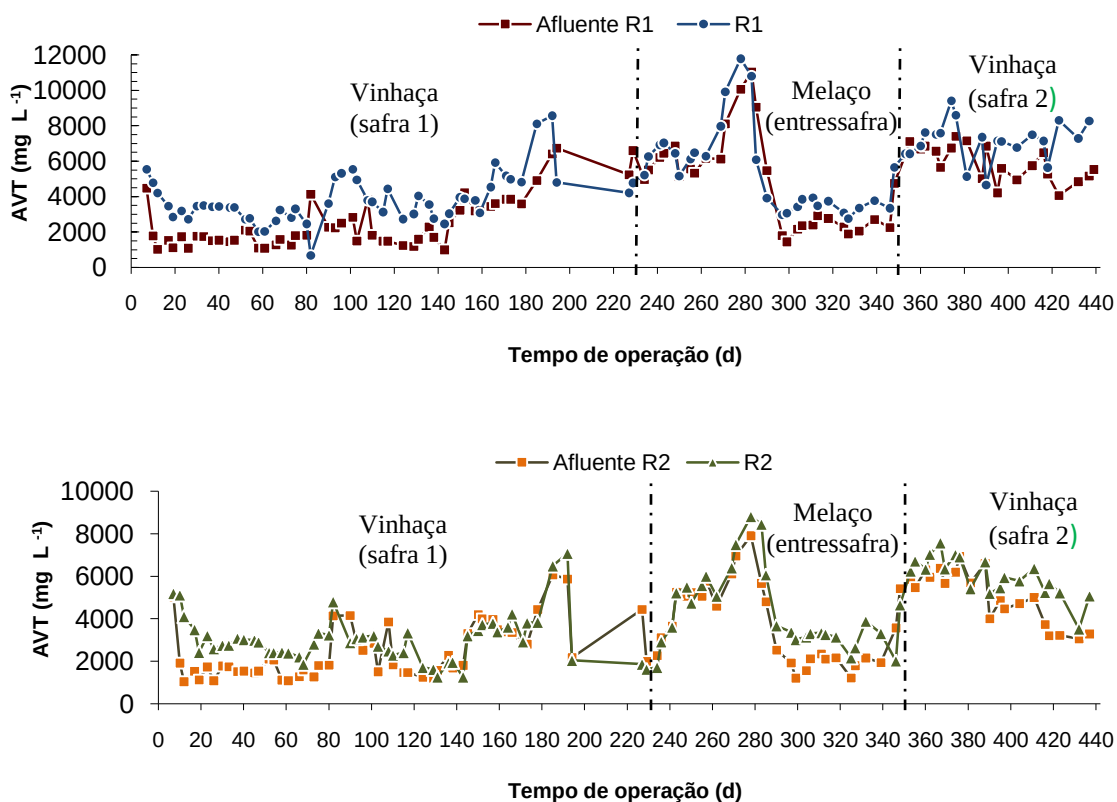


Figura 6- Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbico da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.

5.2 Demanda química de oxigênio

No tratamento anaeróbio da vinhaça no período da safra 1, nos reatores R1 e R2, os valores médios da demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) foram crescentes. Os valores médios da DQO_{total} do afluente, aumentou de 11837 para 25220 mg L⁻¹ no R1, e de 11837 para 25587 mg L⁻¹ no R2 (Tabelas 6 e 7) proporcionando o aumento da COV aplicadas (Figura 7), que foram calculadas dividindo a DQO_{total} pelo TDH. Os valores médios da DQO_{total} no efluente aumentaram de 7607 para 10657 mg L⁻¹ no R1, e de 6500 para 10167 mg L⁻¹ no R2. Os valores médios das eficiências de remoção da DQO_{total} foram de 37 para 55% no reator R1 e de 47 para 60 % no R2.

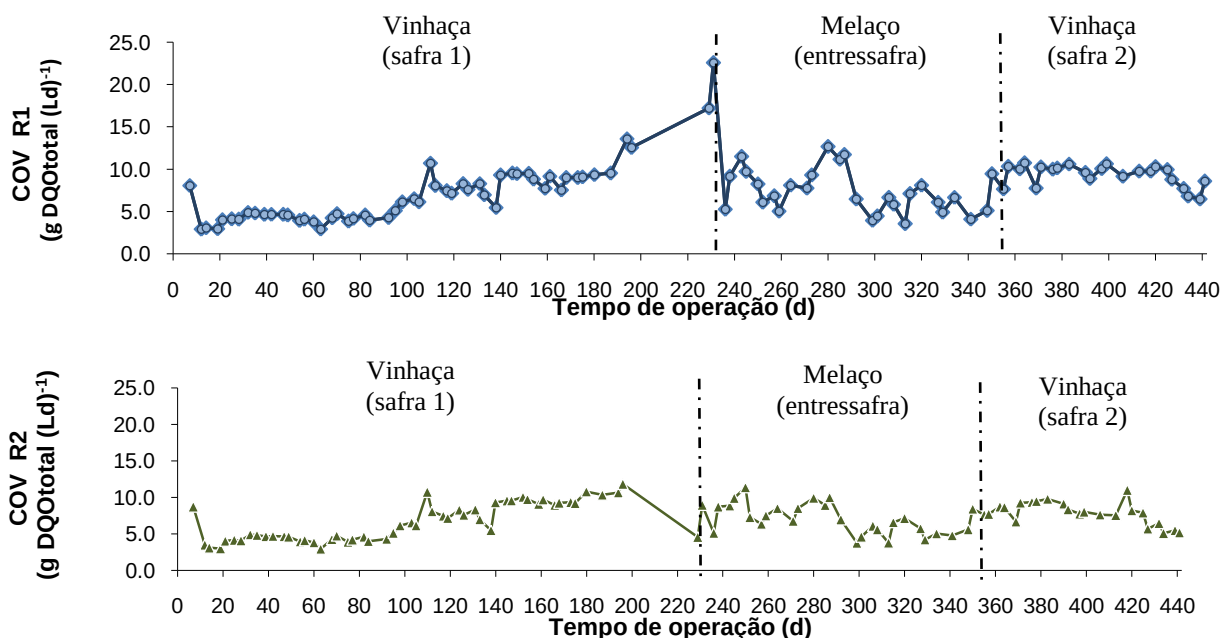


Figura 7- Valores de carga orgânica volumétrica (COV) aplicada nos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.

No período de entressafra, com a utilização do melaço, os valores médios de DQO_{total} no afluente e efluente foram de 18733 e 16153 mg L⁻¹ no R1 e de 18933 e 13507 mg L⁻¹ no R2. Os valores médios das eficiências de remoção da DQO_{total} diminuíram para 18% no R1 e 30% no R2 (Tabelas 6 e 7). Neste período também foi realizada a recirculação do melaço nos reatores, justificando a redução das eficiências.

Posteriormente, com o início da safra 2, utilizou-se novamente a vinhaça nos reatores UASB (R1 e R2). Os valores médios de DQO_{total} dos afluentes e efluentes foram de 27353 e 18027 mg L⁻¹ no R1 e de 22287 e 18027 mg L⁻¹ no R2. Os valores médios das eficiências de remoção da DQO_{total} foram de 28% no R1 e 24% no R2.

Tabela 6- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQO_{total} e DQO_{diss} dos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do reator UASB R1 no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.

R1		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
DQO _{total} (mg L ⁻¹)	Afluente	11837	25220	18733	26100
	c.v	245	39	38	12
	Efluente	7607	10657	16153	18714
	c.v.	33	37	28	21
	Eficiência	36	55	18	28
	c.v.	32	25	79	77
DQO _{diss.} (mg L ⁻¹)	Afluente	10620	21730	17880	22020
	c.v	19	33	52	16
	Efluente	6760	8800	13240	15070
	c.v.	44	37	28	25
	Eficiência	41	54	28	31
	c.v.	57	34	68	68

Tabela 7- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) da DQO_{total} e DQO_{diss} dos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção para as faixas de carga orgânica volumétrica (COV), durante a operação do reator UASB R2 no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início da safra 2 e do melaço na entressafra.

R2		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
DQO _{total} (mg L ⁻¹)	Afluente	11837	25587	18933	22287
	c.v	26	18	31	19
	Efluente	6500	10167	13507	15777
	c.v.	38	31	29	23
	Eficiência	47	60	30	24
	c.v.	32	31	52	54
DQO _{diss.} (mg L ⁻¹)	Afluente	10620	21590	13740	18513
	c.v	28	29	33	22
	Efluente	6005	8490	10060	14414
	c.v.	35	36	46	25
	Eficiência	45	56	33	21
	c.v.	38	27	49	76

5.3 Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)

As concentrações médias de SST e SSV do afluente dos reatores R1 e R2 foram crescentes, durante o período de utilização da vinhaça na safra1. No R1 as concentrações médias de SST no afluente aumentaram de 1913 para 8352 mg L⁻¹ e SSV de 1679 para 6092 mg L⁻¹. No R2 as concentrações médias de SST no afluente aumentaram de 1992 para 4519 mg L⁻¹ e SSV de 1663 para 3310 mg L⁻¹ (Tabelas 8 e 9).

As concentrações médias de SST e SSV do afluente do R1 com a utilização do melaço no período de entressafra, foram de 2785 e 2438 mg L⁻¹. As concentrações médias de SST e SSV do afluente do R2 foram de 4716 e 2593 mg L⁻¹ (Tabelas 8 e 9).

As eficiências médias de remoção de SST nos primeiros 230 dias foram de 62 para 64% no R1 e de 72 para 68% no R2, com o aumento da COV de 5,0 a 12,5 g DQOtotal (L d)⁻¹ no R1 e no R2 (Tabelas 8 e 9). As melhores eficiências de remoção de SSV foram de 77% no R1 com a aplicação da COV na faixa de 5,0 a 10,0 g DQOtotal (L d)⁻¹ e de 69% no R2 com a aplicação da COV na faixa de 5,0 a 12,5 g DQOtotal (L d)⁻¹.

As eficiências médias de remoção de SST, SSV utilizando o melaço decresceram, para valores de 33 e 30% no R1 e de 48 e 30% no R2 (Tabelas 8 e 9).

As concentrações médias de SST e SSV do afluente com o início da safra 2, utilizando vinhaça foram de 3834 e 2871 mg L⁻¹ no R1 e de 8595 e 8194 mg L⁻¹ no R2 (Tabelas 8 e 9). As eficiências médias de remoção de SST e SSV após 350 dias, com o início da safra 2 aumentaram em relação aos valores obtidos com o melaço (período de entressafra) e foram semelhantes aos obtidos com a vinhaça da safra 1 e foram de 75, 77 e 84% para o R1 e de 67, 61 e 80% para o R2.

Tabela 8- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), do reator UASB R1 tratando vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e melaço na entressafra.

R1		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
SST (mgL ⁻¹)	Afluente	1913	8352	2785	3834
	c.v.	97	134	76	95
	Efluente	549	1476	2216	431
	c.v.	58	77	62	55
	Eficiência	62	64	33	75
	c.v.	40	41	78	27
SSV (mg L ⁻¹)	Afluente	1679	6092	2438	2871
	c.v.	104	118	72	95
	Efluente	458	1071	1883	428
	c.v.	58	70	59	138
	Eficiência	61	65	30	77
	c.v.	65	41	75	24
SSF (mgL ⁻¹)	Afluente	288	2482	474	1067
	c.v.	116	196	95	92
	Efluente	90	521	411	136
	c.v.	58	70	59	138
	Eficiência	72	80	53	84
	c.v.	23	101	39	23

Tabela 9- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações nos afluentes e efluentes, e eficiência de remoção dos sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), do reator UASB R2 tratando vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e melaço na entressafra.

R2		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
SST (mgL ⁻¹)	Afluente	1992	4519	4716	8595
	c.v.	93	110	207	274
	Efluente	568	1338	1751	687
	c.v.	76	62	85	86
	Eficiência	72	68	48	67
	c.v.	29	28	46	39
SSV (mg L ⁻¹)	Afluente	1663	3310	2593	8194
	c.v.	103	94	89	317
	Efluente	713	946	1545	481
	c.v.	223	53	79	79
	Eficiência	64	69	30	61
	c.v.	44	25	73	45
SSF (mgL ⁻¹)	Afluente	280	1558	2763	1984
	c.v.	119	175	388	204
	Efluente	180	718	329	246
	c.v.	223	198	109	124
	Eficiência	72	62	44	80
	c.v.	29	47	58	27

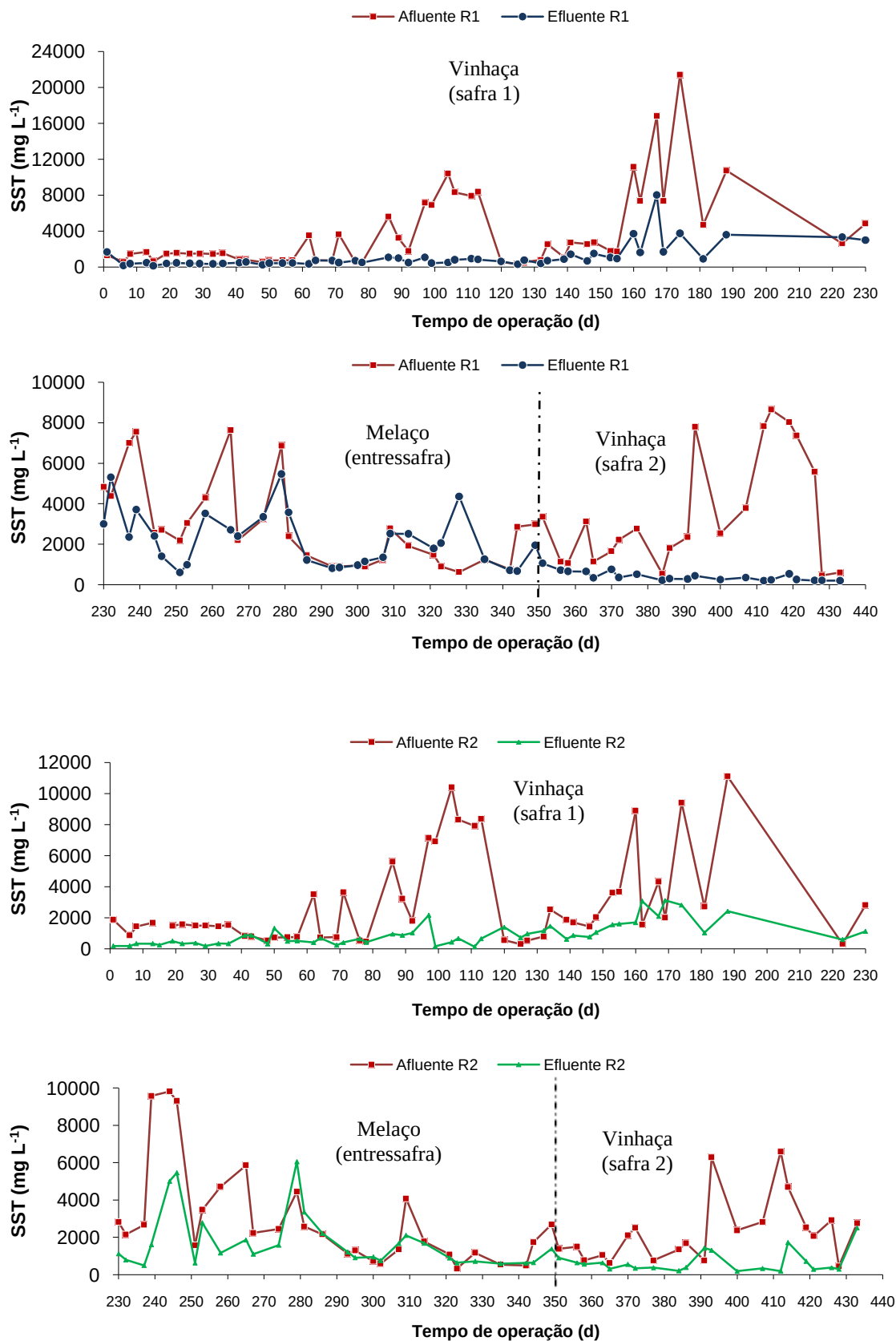


Figura 8- Concentrações de sólidos suspensos totais (SST) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizando a vinhaça durante a safra 1 e início da safra 2 e o melaço na entressafra.

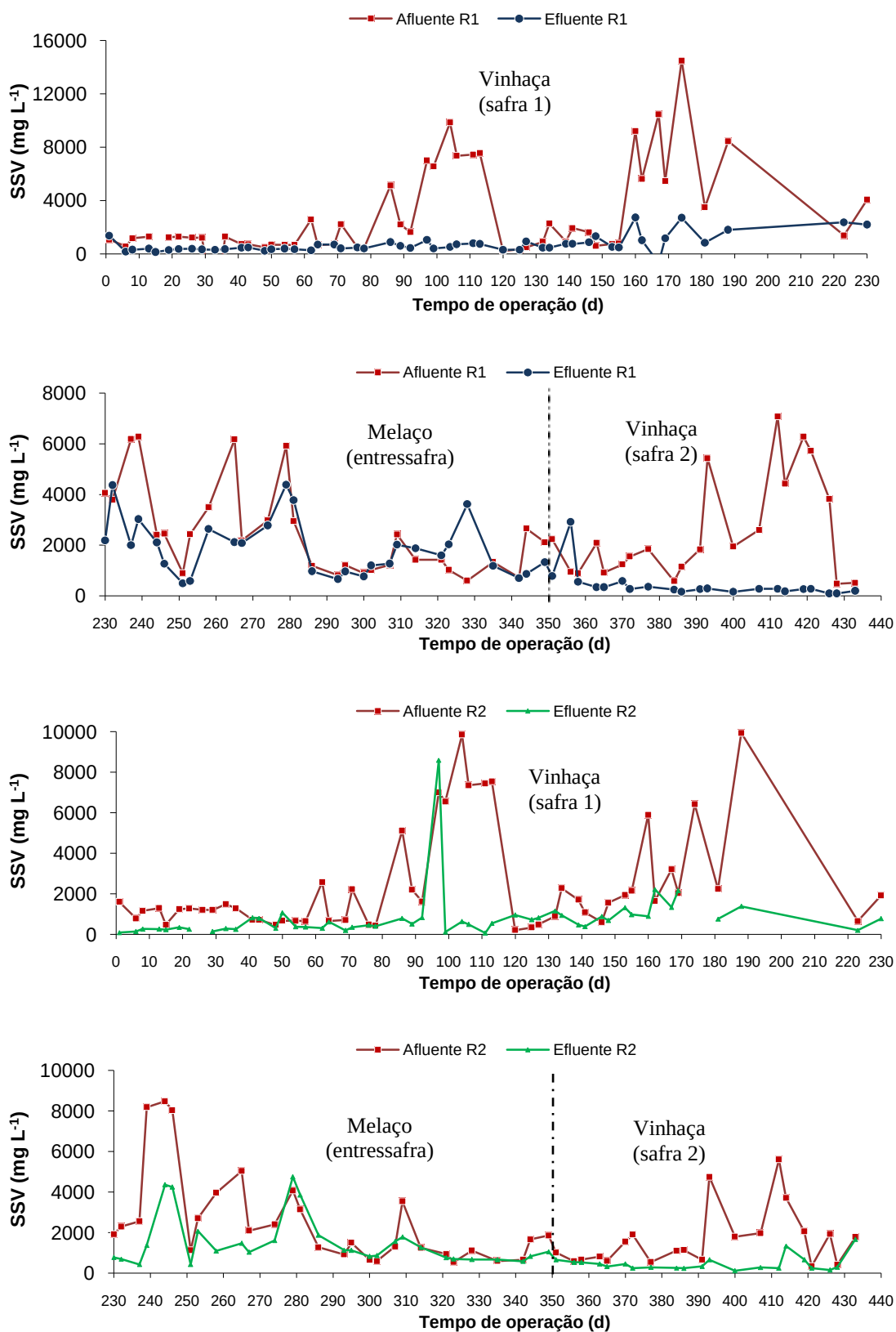


Figura 9- Concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) nos afluentes e efluentes dos reatores UASB, R1 e R2, utilizando a vinhaça durante a safra1 e início da safra 2 e o melaço na entressafra.

5.4 Produção e composição do Biogás

A produção volumétrica de metano foi crescente do período inicial até os 200 dias de operação dos reatores, atingindo valores de até $0,3 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ no R1 e $0,5 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ no R2 (Figura 10).

Com a utilização do melaço, a produção volumétrica de metano nos reatores R1 e R2, diminuiu para valores próximos de $0,1 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$. Para evitar o colapso dos reatores as COV foram reduzidas para valores próximos a $5,0 \text{ g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$ (Figura 10), no entanto as produções volumétricas de metano continuaram próximas a $0,1 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ (Figura 10). Esses valores voltaram a aumentar, após 400 dias de operação com a retomada da vinhaça no período de safra 2, atingindo valores de produção próximos a $0,3 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ no R1.

As maiores percentagens de metano no biogás no período de safra 1 foram de 60%. Com a utilização do melaço no período de entressafra, as percentagens de metano no biogás nos reatores mantiveram-se entre 20% no R1 e 40 % no R2 (Figura 11).

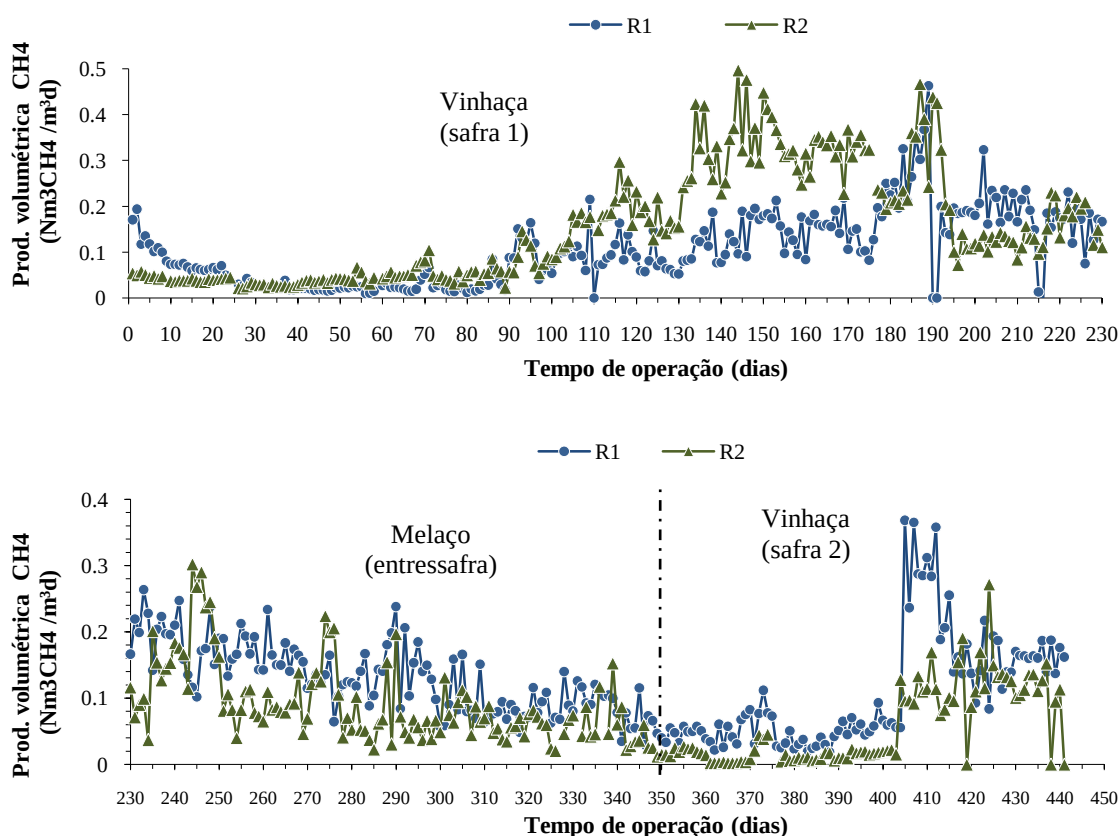


Figura 10- Produção volumétrica de metano durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) no período de tratamento da vinhaça durante a safra1 e início da safra 2 e o melaço na entressafra.

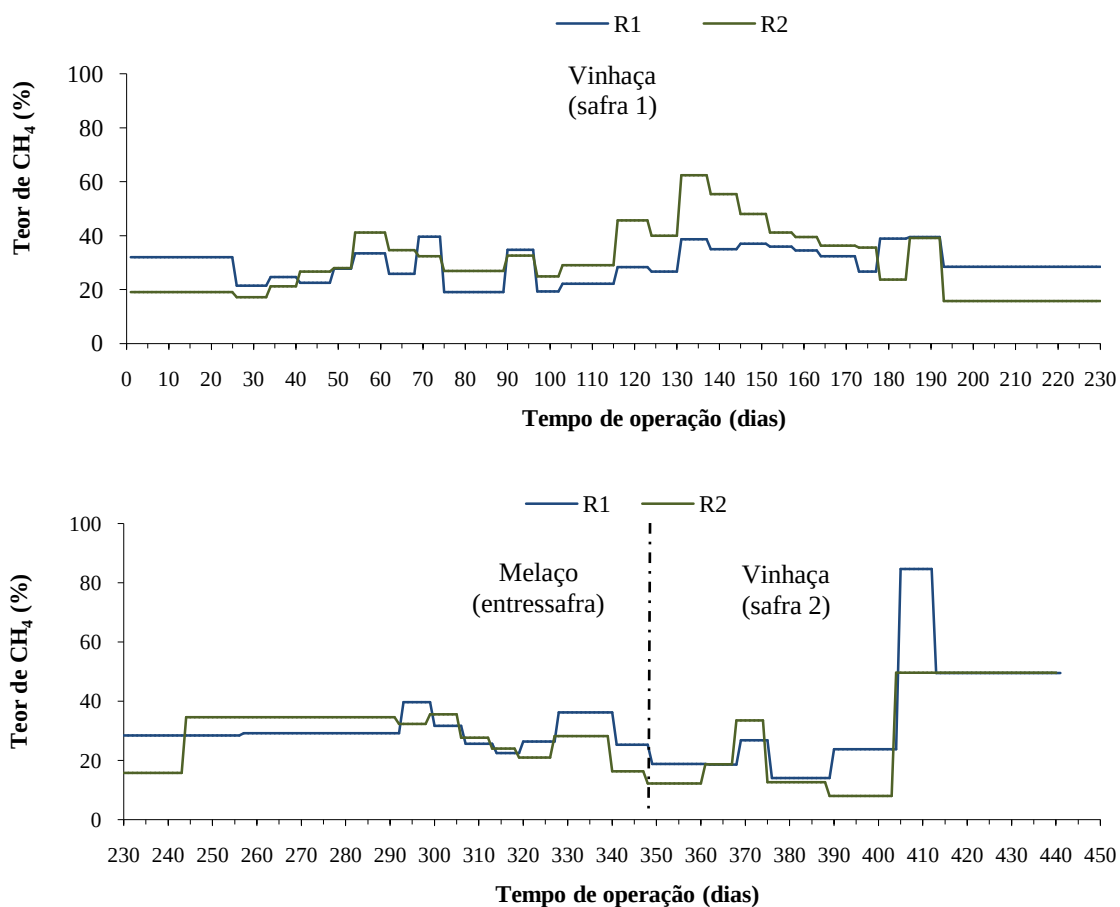


Figura 11- Porcentagem de metano no biogás no tratamento anaeróbico da vinhaça durante o período de safra 1, início da safra 2 e o melaço na entressafra.

Os valores médios de produção específica de metano foram de $0,032 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ no R1 e de $0,026 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ no R2 com a utilização da vinhaça na safra 1. Com a utilização do melaço na entressafra os valores de produção específica de metano foram de $0,027 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ no R1 e de $0,062 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ no R2. Com a utilização da vinhaça na safra 2 os valores de produção específica de metano foram de $0,050 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ no R1 e de $0,038 \text{ L CH}_4 (\text{g DQO removida})^{-1}$ no R2 (Tabela 10).

Tabela 10- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %), das produções volumétrica e específica de metano, durante a operação dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça da safra 2013, início da safra 2014 e do melaço na entressafra 2013/ 2014.

Reatores UASB		COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)	CH ₄ no biogás (%)		Produção volumétrica (L CH ₄ (Ld) ⁻¹)		Produção específica CH ₄ (L CH ₄ (g DQO removida) ⁻¹)	
				C.V.		C.V.		C.V.
R1	Vinhaça	5,0	27	22	0,038	79	0,032	97
		5,0 a 12,5	30	17	0,121	42	0,027	56
	Melaço	12 a 5,0	29	14	0,103	39	0,108	144
	Vinhaça	5,0 a 10	34	59	0,085	81	0,050	81
R2	Vinhaça	5,0	26	27	0,048	45	0,026	96
		5,0 a 12,5	33	42	0,235	43	0,062	50
	Melaço	12 a 5,0	28	27	0,091	65	0,054	77
	Vinhaça	5,0 a 10	28	63	0,058	102	0,038	164

5.5 Sólidos totais e voláteis no lodo dos reatores UASB, R1 e R2.

As concentrações de sólidos totais (ST) no lodo dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento da vinhaça na safra 1 e início da safra 2 e do melaço na entressafra, nos pontos superiores P4 e P5 do R1 e ficaram próximas as concentrações apresentadas no período inicial dos pontos inferiores P3 e P4 do R2. Porém observou-se, principalmente nestes pontos, uma queda na concentração de ST no período do tratamento do melaço no período de entressafra.

No R1, no período de safra 1, nos pontos de coleta de lodo, os ST variaram de 24,4 para 21,9 g L⁻¹ no P1, de 41,1 para 28,8 g L⁻¹ no P2, de 62,2 para 38,5 g L⁻¹ no P3, de 69,7 para 52,3 g L⁻¹ no P4 e de 62,1 para 62,9 g L⁻¹ no P5, com o aumento das COV aplicadas, de 5,0 a 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ (Tabela 11). Com o tratamento do melaço as concentrações variaram para 44,7 g L⁻¹ no P1, 32,7 g L⁻¹ no P2, 22,4 g L⁻¹ no P3, 70,3 g L⁻¹ no P4 e 71,1g L⁻¹ no P5.

No R2, no período de safra 1 os ST variaram de 39,1 para 24,8 g L⁻¹ no P1, de 47,4 para 29,3 g L⁻¹ no P2, de 47,5 para 43,8 g L⁻¹ no P3 e de 41,9 para 56,2 g L⁻¹ no P4, com o aumento das COV aplicadas, de 5,0 a 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹ (Tabela 12). Com o tratamento do melaço as concentrações variaram para 23,5 g L⁻¹ no P1, 46,9 g L⁻¹ no P2, 20,8 g L⁻¹ no P3 e para 24,8 g L⁻¹ no P4.

Tabela 11- Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB, R1, tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início de safra 2 e do melaço na entressafra.

R1		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
P1	ST	24,4	21,9	44,7	21,3
	c.v.	1,26	29,24	80,97	19,13
	SV	19,7	15,2	20,1	12,7
	c.v.	8,44	36,31	59,96	15,27
P2	ST	41,1	28,8	32,7	23,0
	c.v.	1,23	26,97	52,14	9,65
	SV	33,2	20,8	18,2	13,8
	c.v.	9,00	34,81	48,82	7,07
P3	ST	62,2	38,5	22,4	37,7
	c.v.	4,47	53,73	44,20	9,56
	SV	52,9	29,7	18,1	27,4
	c.v.	2,00	62,70	41,06	10,46
P4	ST	69,7	52,3	70,3	52,4
	c.v.	1,80	41,64	110,79	2,09
	SV	59,6	40,8	31,5	41,5
	c.v.	2,45	44,85	46,97	5,86
P5	ST	62,1	62,9	71,1	67,9
	c.v.	0,65	13,58	29,20	6,91
	SV	51,7	50,9	50,5	56,8
	c.v.	4,00	14,09	178,06	9,19

A relação SV/ST do lodo do R1 variou de 0,64 a 0,81 no P1, de 0,60 a 0,81 no P2, de 0,73 a 0,85 no P3, de 0,68 a 0,85 no P4 e de 0,80 a 0,85 no P5. No R2 a relação SV/ST variou de 0,59 a 0,79 no P1, de 0,59 a 0,81 no P2, de 0,71 a 0,80 no P3, de 0,57 a 0,78 no P4 (Tabela 13). As altas relações SV/ST evidenciam a predominância de matéria orgânica no lodo (OLIVEIRA, 1997).

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 2006, para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for inferior a 0,70.

Observou-se que o lodo foi estabilizado principalmente nos pontos de coleta inferiores P1 e P2 de ambos reatores (R1 e R2), atendendo a legislação. Portanto, o descarte de lodo, quando houver necessidade, deverá ser realizado nos pontos inferiores dos reatores, que possui a relação SV/ST inferior a 0,7 e está estável para disposição final.

Tabela 12- Concentrações de sólidos totais (ST), nos pontos de coleta de lodo, no reator UASB, R1, tratando vinhaça, com aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV), no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início de safra 2 e do melaço na entressafra.

R2		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
COV (g DQO_{total} (L d)⁻¹)		5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10
Tempo de operação (d)		0 a 100	101 a 230	231 a 350	350 a 441
P1	ST	39,1	24,8	23,5	22,7
	c.v.	10,00	36,60	53,53	1,29
	SV	31,0	17,3	12,4	13,3
	c.v.	12,81	46,35	28,84	1,70
P2	ST	47,4	29,3	46,9	35,2
	c.v.	4,02	26,62	121,76	13,09
	SV	38,4	20,8	46,9	24,4
	c.v.	4,50	35,61	34,19	15,84
P3	ST	47,5	43,8	20,8	43,0
	c.v.	5,11	32,58	29,14	1,31
	SV	38,2	32,5	14,8	31,4
	c.v.	8,31	35,42	39,44	1,03
P4	ST	41,9	56,2	24,0	58,2
	c.v.	36,64	16,87	74,02	10,47
	SV	32,5	44,7	13,8	45,1
	c.v.	46,29	17,18	159,28	12,51

Tabela 13- Valores médios e coeficientes de variação (c.v em %) da relação SV/ST do lodo da manta dos reatores UASB (R1 e R2) no tratamento anaeróbio da vinhaça no período de safra 1, início de safra 2 e do melaço na entressafra.

Reatores UASB		COV (g DQO _{total} (L d) ⁻¹)	VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
			5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10,0
			Tempo de operação (d)	0 a 100	231 a 350	350 a 441
R1	P1	SV/ST c.v.	0,81 10	0,69 13	0,64 36	0,60 4
	P2	SV/ST c.v.	0,81 0	0,72 10	0,66 46	0,60 3
	P3	SV/ST c.v.	0,85 2	0,74 11	0,82 7	0,73 1
	P4	SV/ST c.v.	0,85 1	0,74 14	0,68 42	0,79 4
	P5	SV/ST c.v.	0,83 7	0,80 6	0,71 184	0,84 2
R2	P1	SV/ST c.v.	0,79 3	0,69 14	0,63 44	0,59 0
	P2	SV/ST c.v.	0,81 0	0,70 12	0,59 59	0,69 3
	P3	SV/ST c.v.	0,80 3	0,74 9	0,71 23	0,73 0
	P4	SV/ST c.v.	0,76 11	0,80 6	0,57 105	0,78 2

5.6 Teores de N e P nos afluentes e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2)

Após a digestão anaeróbia da vinhaça em reatores UASB, grande quantidade de matéria orgânica é removida, porém os macronutrientes (N, P e K) ainda permanecem na vinhaça digerida. Dessa maneira, a vinhaça digerida pode ser utilizada na fertirrigação, devido à presença dos nutrientes que retornarão ao solo (WILKIE et al., 2000).

Segundo SINGH *et al.*, (1999), a suplementação de nitrogênio, fósforo e potássio diminui os efeitos de possíveis cargas de choque e previne a flotação de grânulos em reatores UASB.

Os valores médios de NK e P-total no afluente, em virtude da suplementação, foram crescentes, de 161 a 651 mg L⁻¹(NK) e de 412 a 457 mg L⁻¹(P) no R1, e de 282 a 503 mg L⁻¹

(NK) e de 412 a 635 mg L⁻¹(P) no R2, durante a safra de 2013 (Tabela 14 e 15). No período de entressafra com a utilização do melaço, os valores médios de NK e P-total no afluente foram de 569 mg L⁻¹ (NK) e 118 mg L⁻¹ (P) no R1 e de 516 mg L⁻¹ (NK) e 114 mg L⁻¹ (P) no R2. Com a utilização da vinhaça no início da safra 2, os valores médios de NK e P-total no afluente, foram de 407 mg L⁻¹ (NK) e de 558 mg L⁻¹ (P) no R1 e de 447 mg L⁻¹ (NK) e 497 mg L⁻¹ (P) no R2 (Tabela 14 e 15).

No efluente dos reatores UASB, os valores de NK e P-total, foram inferiores comparados ao afluente, de 318 a 472 mg L⁻¹ (NK) e de 223 a 300 mg L⁻¹ (P) no R1, e de 215 a 355 mg L⁻¹ (NK) e de 216 a 202 mg L⁻¹ (P), durante a safra de 2013.

Tabela 14- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiências de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK), do fósforo total (P-total) e do nitrogênio amoniacal do reator UASB R1, durante a safra 1 e início de safra 2, e com melaço durante a entressafra.

		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
R1	COV (g DQOtotal (L d) ⁻¹)	5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0	5,0 a 10,0
	Tempo de operação (d)	0 a 100	231 a 350	350 a 441	350 a 441
NK (mg L ⁻¹)	Afluente	161	651	569	407
	c.v	75	55	80	28
	Efluente	318	472	638	392
	c.v.	35	46	71	17
	Eficiência	60	49	22	22
	c.v.	21	47	-	69
P-total (mg L ⁻¹)	Afluente	412	457	118	558
	c.v	84	55	21	95
	Efluente	223	300	132	334
	c.v.	-	70	56	70
	Eficiência	50	36	28	8
	c.v.	37	72	98	60
N-amoniacal (mg L ⁻¹)	Afluente	45	302	803	728
	c.v	95	111	32	22
	Efluente	247	428	647	759
	c.v.	68	63	35	34

No período de entressafra com a utilização do melaço, os valores médios de NK e P-total no efluente foram semelhantes aos observados no afluente, foram de 638 mg L⁻¹ (NK) e 132 mg L⁻¹ (P) no R1 e de 497 mg L⁻¹ (NK) e 111 mg L⁻¹ (P) no R2. Com a utilização da vinhaça no início da safra de 2014, os valores médios de NK e P-total no efluente foram de 392 mg L⁻¹ (NK) e 334 mg L⁻¹ (P) no R1 e de 285 mg L⁻¹ (NK) e 157 mg L⁻¹ (P) no R2 (Tabela 14 e 15).

Os valores médios de nitrogênio amoniacal durante a safra 1, aumentaram do afluente para o efluente R1 de 45 para 247 mg L⁻¹ e de 302 para 428 mg L⁻¹ e no R2 de 44 e 231 mg L⁻¹ e de 171 para 242 mg L⁻¹. Durante a entressafra os valores de N-am. decresceram de 803 para 647 mg L⁻¹ no R1 e de 832 para 564 mg L⁻¹ no R2 e durante a safra 2 os valores aumentaram do afluente para o efluente R1 de 728 para 759 mg L⁻¹ e no R2 de 680 para 852 mg L⁻¹ (Tabelas 14 e 15).

Tabela 15- Valores médios e coeficientes de variação (c.v. em %) das concentrações e das respectivas eficiências de remoção (em %) do nitrogênio Kjeldahl (NK), do fósforo total (P-total) e do nitrogênio amoniacal do reator UASB R2, com a vinhaça durante a safra de 2013 e início de safra 2014, e com melaço durante a entressafra 2013/2014.

R2		VINHAÇA (safra 1)		MELAÇO (entressafra)	VINHAÇA (safra 2)
		COV (g DQO _{total} (L d ⁻¹))	5,0	5,0 a 12,5	12 a 5,0
		Tempo de operação (d)	0 a 100	231 a 350	350 a 441
NK (mg L ⁻¹)	Afluente	282	503	516	447
	c.v	64	35	68	19
	Efluente	215	355	497	285
	c.v.	61	43	68	52
	Eficiência	65	48	32	51
	c.v.	42	53	70	-
P-total (mg L ⁻¹)	Afluente	412	635	114	497
	c.v	84	69	90	34
	Efluente	216	202	111	157
	c.v.	54	65	92	61
	Eficiência	66	52	25	49
	c.v.	5	38	79	60
N-amoniacoal (mg L ⁻¹)	Afluente	44	171	832	680
	c.v	92	86	47	37
	Efluente	231	242	564	852
	c.v.	59	33	38	24

As eficiências médias de remoção de NK e P-total foram de 22 a 65% (NK) e de 8 a 66% (P-total), nos reatores R1 e R2. Um dos mecanismos de remoção de nitrogênio e fósforo pode ser a formação de estrovita (MgNH_4PO_4) e vivianita ($\text{FePO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) precipitadas e retidas na manta de lodo (Oliveira *et al.* 1997).

Foram observadas concentrações de N e P remanescentes nos efluentes, que podem ser utilizados na fertirrigação.

6 CONCLUSÃO

Com a operação dos reatores UASB em condições mesofílicas alimentados com vinhaça e com o aumento gradual de carga orgânica volumétrica (COV), com aplicações entre 5,0 e 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹, as maiores eficiências de remoção da DQO_{total} foram, respectivamente, de 54 e 60%, com a aplicação de COV de 5,0 a 12,5 g DQO_{total} (L d)⁻¹.

A utilização do melaço de cana de açúcar diluído no sistema de tratamento anaeróbio foi uma opção para a manutenção dos reatores UASB em funcionamento na entressafra. Durante este período obteve-se os maiores valores de AVT nos reatores R1 e R2, e conseqüentemente as menores produções de metano. A produção volumétrica de metano foi crescente no período inicial de safra, atingindo valores de até 0,3 L CH₄ (L d)⁻¹ no R1 e 0,5 L CH₄ (L d)⁻¹ no R2.

O metano produzido a partir da digestão anaeróbia da vinhaça e do melaço, utilizando reatores UASB, pode ser utilizado para a geração de energia e como combustível. Além disso, os efluentes dos reatores podem ser utilizados na fertirrigação, em virtude dos nutrientes ainda presentes.

REFERÊNCIAS

- APHA.AWWA.WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed. Washington .**American Public Health Association** , 2005.
- BARROS, G. B. **Conversão anaeróbia de vinhaça e melaço em reatores UASB inoculados com lodo granulado**. 2013. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Jaboticabal, Jaboticabal, 2013
- CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias**. 2.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG., 2007. 380p.
- CORAZZA, R .I. Impactos ambientais da vinhaça: controvérsias científicas e lock-In na fertirrigação?. In: CONGRESSO DA SOBER, 44., 2006, Fortaleza, Ceará, Brazil. No. 147314. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (SOBER), 2006.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal Water.Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.
- DRIESSEN, W. J. B. M.; TIELBAARD, M. H.; VEREIJKEN, T. L. F. M. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the uasb process. **Water Science and Technology**, London, v.30, n.12 , p.193-201,1994.
- ESPAÑA-GAMBOA, E. I.; MIJANGOS-CORTÉS, J. O.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G. MALDONADO, J. A. D.; ALZATE-GAVIRIA, L. M. Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 5, n. 1, p. 82, 2012.
- FERREIRA, L.F.; AGUIAR, M. M.; MESSIAS, T.; POMPEU, G. B.; LOPEZ, Q. M. Q.; SILVA, D. P.; MONTEIRO, R. T. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotussajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators, **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 74: 132-137, 2011.
- FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária. 203 p., 2000.
- GAO, M.; SHE, Z.; JIN, C. Performance evaluation of a mesophilic (37°C) upflow anaerobic sludge blanket reactor in treating distiller's grains wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, p. 808-813, 2007.
- LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; SOUZA, D. C.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão, **Revista Trópica**, Chapadinha, v.5, n.3, p. 16-29, 2011.
- KAPARAJU, P., SERRANO, M., & ANGELIDAKI, Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Applied Energy**, Oxford, v. 87, n.12, p. 3779-3783, 2010.

OLIVEIRA, R. A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluyente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura.** 1997. 359 f. (vol. I e II). Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

PARK, M. J.; LO, J. H.; PARK, D.; LEE, D. S.; PARK, J. M. Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion process for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 6194 a 6202, 2010.

RIBAS, M. M.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 15, n.3, p.275-282, 2010.

RIBAS, M. M. F. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operando em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas.** 2007. 175 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

RODRIGUES, G. S., CAMPANHOLA, C. Sistema integrado de avaliação de impacto ambiental aplicado a atividades do Novo Rural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 38, n. 4, 445-451, 2003.

SILVA, C. E. V. **Produção enzimática de frutooligosacarídeos (FOS) por leveduras a partir do melaço de cana-de-açúcar.** 2008. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

SILVA, V. L. **Estudo econômico das diferentes formas de transporte de vinhaça em fertirrigação na cana-de-açúcar.** 2009. 40 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, Jaboticabal, 2009.

SZYMANSKI, M. S.E. BALBINOT, R, SCHIRMER, W.N. Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono—estudo de caso. **Semina: Ciências Agrárias**. 31, 901-912. (2010):

SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. **Water Science Technology**, London, v. 25, n. 7, p. 213-222, 1992.

UNICA (2013). UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE. AÇÚCAR. Relatório final da safra 2012/2013, Brasil, 2013. Disponível em <<http://www.unicadata.com.br>> Acesso em: 01 jun. 2013

VAN HAANDEL, A. Influence of the digested COD concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. **Water Science Technology**, London, v. 30, n. 8, p. 23-24, 1994.

VAN HAANDEL, A. C.; DE VRIEZE, J.; VERSTRAETE, W.; SANTOS, V. S. Methanosaeta dominate acetoclastic methanogenesis during high-rate methane production in anaerobic reactors treating distillery wastewaters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, doi: 10.1002/jctb.4255, 2013.

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

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**, Oxford, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.