

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MARCELA GRAZIELE SOARES

**EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE COBALTO NA BIODIGESTÃO
ANAERÓBIA DE VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR
TERMOFÍLICO DE LEITO ESTRUTURADO**

Poços de Caldas/MG
2015

MARCELA GRAZIELE SOARES

**EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE COBALTO NA
BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA DE CANA-DE-
AÇÚCAR EM REATOR TERMOFÍLICO DE LEITO
ESTRUTURADO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Tratamento de Águas Residuárias.

Orientador: Marcelo Zaiat.

Coorientadora: Renata Piacentini Rodriguez

Poços de Caldas/MG
2015

S676e Soares, Marcela Graziele.

Efeito da suplementação de cobalto na biodigestão anaeróbia de vinhaça de cana-de-açúcar em reator termofílico de leito estruturado / Marcela Graziele Soares. – Poços de Caldas, 2015.

84 f. -

Orientadora: Marcelo Zaiat.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Digestão anaeróbia. 2. Biogás. 3. Cobalto. 4. Vinhaça. 5. Cana-de-açúcar. I. Zaiat, Marcelo. II. Título.

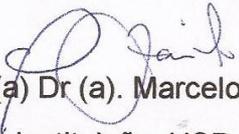
CDD: 633.61

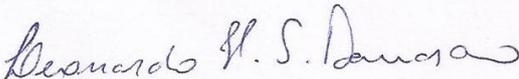
MARCELA GRAZIELE SOARES

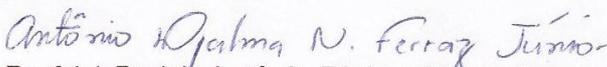
**EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE COBALTO NA BIODIGESTÃO
ANAERÓBIA DE VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR
TERMOFÍLICO DE LEITO ESTRUTURADO**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas *campus* de Poços de Caldas. Área de concentração: Tratamento de Águas Residuárias

Aprovada em: 24 de julho de 2015.


Prof (a) Dr (a). Marcelo Zaiat
Instituição: USP


Prof (a) Dr (a). Leonardo Henrique Soares Damasceno
Instituição: UNIFAL - MG


Prof (a) Dr (a). Antônio Djalma Nunes Ferraz Júnior
Instituição: CTBE

Dedico este trabalho aos meus exemplos de vida, Valter Soares e Maria das Graças Soares. Obrigada pelo amor incondicional, pelas abdições a meu favor, pela dedicação, pelos incentivos constantes e por se fazerem presentes nos meus momentos de angústia e de glória.

Obrigada por serem meus pais, pelo apoio e ensino diário.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e pela oportunidade de conhecer pessoas tão valiosas nesta etapa da minha vida.

A Universidade Federal de Alfenas campus de Poços de Caldas pela oportunidade oferecida.

Agradeço ao meu orientador Marcelo Zaiat pelos conhecimentos transmitidos e confiança no meu trabalho. Sinto-me privilegiada por ter sido sua orientada.

À minha coorientadora Renata Piacentini Rodriguez, agradeço pela paciência, dedicação, pelo apoio nas idas a São Carlos e contribuição na discussão dos resultados, sem ela as coisas teriam sido mais difíceis.

Às amigas de graduação Kelly, Angélica e Thamiris, que mesmo distantes sempre torceram por mim.

À minha amiga de república Aline agradeço pelo apoio e pela amizade.

Ao meu namorado Renato, obrigada pelo amor, pelo apoio em meus projetos de vida, pelos conselhos, por sempre estar presente nas horas difíceis e por vibrar com minhas conquistas.

Aos colegas de laboratório, Mirabelle, Angélica, Elias, Gabriela, Mariana, Luana, Cláudio, Cíntia, Karina e Elis pelos momentos compartilhados na universidade, pelas sugestões e pelas horas de descontração.

Ao colega de mestrado Karl e ao Paulo, agradeço por terem contribuído com o transporte de suprimentos de São Carlos à Poços de Caldas.

Ao Corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental (PPGCEA), pelos conhecimentos essenciais para formação acadêmica.

Ao professor Leonardo Damasceno pelas dicas em alguns momentos dessa jornada.

À professora Gisele, pela forma que me acalentou em um momento difícil.

À professora Patrícia e os alunos de BCT pela oportunidade de realização da prática do estágio docente.

À secretária do PPGCEA, Kênia por todas as vezes que foi solícita.

À Usina Rio Pardo por ter disponibilizado o resíduo e a Usina São Martinho por ter disponibilizado o inóculo para o presente trabalho.

Aos órgãos de fomento, CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

À todas as pessoas que mesmo não mencionadas de alguma forma contribuíaam durante essa trajetória da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota".

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Este trabalho investigou o efeito da dosagem de cobalto sobre o desempenho de um reator anaeróbio termofílico de leito estruturado alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar. Os experimentos foram divididos em três fases. Na Fase 1, o reator foi submetido a crescentes carga orgânica volumétrica aplicada (COVa), iniciando-se com 2 e atingindo 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹. Na Fase 2, o reator foi submetido a uma COVa de 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹ e a adição de CoCl₂, nas concentrações de Co²⁺ de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mg l⁻¹. Na Fase 3, a suplementação de Co²⁺ foi suprimida a fim de verificar dependência do sistema ao micronutriente, ou se o Co²⁺ retido no biofilme, durante a suplementação, ainda estaria causando efeitos positivos no tratamento da vinhaça. Ao final das Fases 1 e 3 foi realizado o perfil espacial para obter as constantes cinéticas aparente de primeira ordem (K₁), para verificar se houve alteração na velocidade de reação da vinhaça. Os valores de remoção da DQO solúvel e a produção de biogás na Fase 1 aumentaram proporcionalmente ao aumento da COVa, alcançando o valor máximo de 74% e 190,6 ml h⁻¹, respectivamente, ao final da operação da Fase 1. Na operação da Fase 2, observou-se que a suplementação de cobalto afetou positivamente o reator de leito estruturado. A conversão de DQO atingiu o valor máximo de 100% durante a suplementação de 5 mgCo²⁺ l⁻¹, juntamente com a maior PVM de 124,0 mlCH₄ h⁻¹ l⁻¹. A vazão de biogás atingiu um valor médio de 231,2 ml h⁻¹, o que reflete um aumento médio de 17,6% em comparação a Fase 1. Na Fase 3, foi possível observar um decréscimo na remoção de DQO solúvel de 5,4% em relação a Fase de suplementação de cobalto e um aumento na produção de biogás de 8,8% àquela Fase. Este aumento, provavelmente, se deve ao acúmulo de cobalto no lodo, ocasionando no aumento da atividade metanogênica específica das arqueias, logo o sistema acumulou menos ácidos intermediários durante a degradação da vinhaça. As constantes cinéticas aparentes de primeira ordem para remoção de DQO do perfil da Fase 1 e Fase 3 apresentaram os valores de 0,0580 h⁻¹ e 0,0955 h⁻¹, respectivamente, o que representa um significativo aumento na velocidade de reação da Fase 3 em relação a Fase 1, ratificando a hipótese de acúmulo de cobalto no lodo após a supressão do cobalto, evidenciando o efeito positivo da suplementação de cobalto sobre a cinética do processo anaeróbio. A produção média de energia teve um aumento de 31,0% (Fase2) e 25,4% (Fase 3), em relação a última etapa da Fase 1 (COVa de 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹). A suplementação de cobalto afeta positivamente o tratamento anaeróbio termofílico da vinhaça, sendo visto o maior efeito sobre a produção de biogás, porém não sobre o aumento na fração de metano do biogás gerado. Esse efeito deve-se ao aumento da COV removida promovida pela suplementação de cobalto, cujo incremento chegou a 44% quando a suplementação de 5 mgCo²⁺ l⁻¹ foi aplicada.

Palavras chave: Digestão anaeróbia. Biogás. Suplementação de cobalto. Reator de leito estruturado. Vinhaça de cana-de-açúcar. Reator termofílico.

ABSTRACT

In this study, the effect of cobalt dosage on the performance of a thermophilic anaerobic structured bed reactor fed with vinasse sugarcane was investigated. The experiments were divided into three phases. In Phase 1, the reactor was submitted to an increasing volumetric organic load (OLR), starting with 2 and reaching 10 gCOD l⁻¹ d⁻¹. In Phase 2, the reactor was subjected to an OLR of 10 gCOD l⁻¹ d⁻¹ and an addition of CoCl₂, with Co²⁺ concentrations of 1, 2, 3, 4, 5, and 6 mg l⁻¹. In Phase 3, supplemental Co²⁺ was suppressed in order to verify the system's dependence on the micronutrient, or if the Co²⁺ retained in the biofilm during supplementation would still be causing positive effects in the treatment of vinasse. At the end of Phases 1 and 3 was performed the spatial profile for the apparent first order rate constants (K₁), to verify that the vinasse was no change in reaction speed. The values of soluble COD removal and biogas production in Phase 1 increased proportionally to the increase of the pit, reaching the maximum value of 74% and 190,6 ml h⁻¹, respectively, at the end of the Phase 1 operation. In the operation of Phase 2, it was observed that the cobalt supplementation positively affected the structured bed reactor. The COD conversion reached a maximum value of 100% during the supplementation of 5 mgCo²⁺ l⁻¹, along with a higher value of PVM, 124,0 mlCH₄ h⁻¹ l⁻¹. The biogas flow rate reached an average of 231,2 ml h⁻¹, which reflects an average increase of 17,6% compared to Phase 1. In Step 3, it was possible to observe a decrease of 5,4% in the removal of soluble COD, compared to the cobalt supplementation phase and an increase in the biogas production of 8,8% compared with the same phase. This increase is probably due to the accumulation of cobalt in the mud, causing an increase in the specific activity of the methanogenic archaeas thus, the system accumulated less acid intermediates during the degradation of vinasse. The values of apparent first order rate constants for removal of COD (K₁) in the profiles of Phase 1 and Phase 3 were of 0,0580 and 0,0955 h⁻¹, respectively, which represents a significant increase in the reaction speed in Phase 3, when compared to Phase 1, confirming the hypothesis of cobalt accumulation in the mud after the suppression of cobalt, showing the positive effect of cobalt supplementation on the kinetics of the anaerobic process. The average output power was increased by 31,0% (Phase2) and 25,4% (Phase 3), regarding the last step of Phase 1 (OLR of 10 gCOD l⁻¹ d⁻¹). The cobalt supplementation affects positively the thermophilic anaerobic treatment of vinasse, having the greatest effect on the biogas production, however not on the increase of the methane fraction in the generated biogas. This effect is due to an increase in the removal of OLR, promoted by the cobalt supplementation, which reached an increment of 44% when applied a supplementation of 5 mgCo²⁺ l⁻¹.

Key words: Anaerobic digestion. Biogas. Cobalt supplementation. Structured bed reactor. Sugar cane vinasse. Thermophilic reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de geração da vinhaça na Usina São Martinho.....	22
Figura 2 - Processo simplificado de digestão anaeróbia.....	30
Figura 3 - Descrição esquemática e fotografia do reator de leito estruturado com..	45
Figura 4 - Base da flange recortada para estruturar a espuma (A), Disposição das fitas na base da.....	46
Figura 5 - Fluxograma geral dos experimentos realizados durante o período experimental.....	50
Figura 6 - Variação temporal da COVa (A), concentração de cobalto (B), pH (C) e remoção de DQO	59
Figura 7 - Variação temporal da alcalinidade parcial (A) e alcalinidade total e ácidos voláteis (B).....	63
Figura 8 - Variação temporal da COVa (A), Vazão de biogás (B), Composição do Biogás (C) e.....	65
Figura 9 - COV removida versus COVa (A), produção volumétrica de metano versus COVr (B),	68
Figura 10 - Resposta ao estímulo degrau Curva C (A), Curva E (B) em reator	71
Figura 11 - Variação espacial da DQO solúvel (A), da porcentagem de remoção de DQO (B)	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Evolução da regulamentação da disposição da vinhaça.....	25
----------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das arqueias metanogênicas	33
Tabela 2 - Parâmetros Característicos da Vinhaça em Estudo	48
Tabela 4 - Valores médios de remoção de DQO e pH afluente e efluente durante o período	60
Tabela 5 - Valores médios do fator AI/AP durante o período experimental.	64
Tabela 6 - Valores médios da concentração carga orgânica volumétrica removida, vazão do.....	66
Tabela 7 - Valores médios de rendimento de metano, biodegradabilidade e potência do metano.....	69
Tabela 8 - Fator AI/AP das Fases 1 e 3 ao longo do reator.....	73
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste.....	74

LISTA DE SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI	-	Alcalinidade Intermediária
AI/AP	-	Relação da alcalinidade intermediária pela alcalinidade parcial
AP	-	Alcalinidade parcial
APBR	-	Anaerobic Packed Bed Reactor
AT	-	Alcalinidade total
BDA	-	Biodegradabilidade da vinhaça
C/N	-	Relação carbono-nitrogênio
Ca(H ₂ O)	-	Cal hidratada
CaO	-	Cal virgem
CH ₃ COOH	-	Ácido acético
CH ₄	-	Gás metano
cm	-	Centímetro
Co	-	Cobalto
CO ₂	-	Gás carbônico
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	-	Carga orgânica volumétrica
DQO	-	Demanda química de oxigênio
EDTA	-	Ácido etileno diamino treta-acético
Fe	-	Ferro
H ₂	-	Hidrogênio molecular
H ₂ O	-	Água
H ₂ S	-	Gás sulfúrico
K	-	Potássio
N ₂	-	Nitrogênio molecular
Na ₂ CO ₃	-	Carbonato de sódio
NaCl	-	Cloreto de sódio
NaHCO ₃	-	Carbonato de sódio
NaOH	-	Hidróxido de sódio
NBR	-	Norma Brasileira
NH ₄ HCO ₃	-	Bicarbonato de amônio
Ni	-	Níquel
P	-	Fósforo
PCI	-	Poder calorífico
pH	-	Potencial hidrogeniônico
PVM	-	Produção volumétrica de metano
STV	-	Sólidos totais voláteis
TDH	-	Tempo de detenção hidráulica
UASB	-	Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UNICA - União da Indústria de cana de Açúcar

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{t}	-	Tempo médio experimental
v_i	-	Volume da amostra de biogás
Y_{CH_4}	-	Rendimento de metano
v_{CH_4}	-	Vazão molar de metano
$\%CH_4$	-	Porcentagem de gás metano
$\%CO_2$	-	Porcentagem de gás carbônico
$\%H_2S$	-	Porcentagem de gás sulfúrico
$\%N_2$	-	Porcentagem de gás nitrogênio
$^{\circ}C$	-	Graus Celsius
μL	-	Microlitro
μm	-	Micrometro
A	-	Afluente
A (t)	-	Área referente ao gráfico de concentração no tempo
atm	-	Atmosfera
D	-	Coeficiente de dispersão longitudinal
D	-	Diâmetro
d	-	Dia
E	-	Efluente
E(t)	-	Função representativa da distribuição das idades de fluido
E_{DQO}	-	Eficiência de conversão de DQO total
g	-	Gramas
h	-	Hora
k	-	Velocidade específica máxima de utilização do substrato ou constante de remoção
K(t)	-	Fator de correção de temperatura
kg	-	Fator de correção de temperatura
kJ	-	QuiloJoule
kW	-	Quilowatt
L	-	Comprimento do reator
l	-	Litro
m	-	Metro
mg	-	Miligrama
mL	-	Mililitro
mmol	-	Milimol
mol	-	Mol
N	-	Nitrogênio
n	-	Número de mols
N	-	Número de reatores de mistura completa de volumes iguais
$Q_{biogás}$	-	Vazão de biogás

$Q_{vinhaça}$	-	Vazão de vinhaça
t	-	Vazão de biogás
V_i	-	Volume de biogás injetado no cromatógrafo
V_m	-	Volume de biogás no medidor
$V_{útil}$	-	Volume útil do reator

Símbolos gregos

Θ	-	Tempo adimensional
Δ	-	Varição no tempo
σ^2	-	Variância
σ^2_i	-	Variância dimensional da curva de passagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	PROCESSO DE GERAÇÃO DA VINHAÇA	22
3.2	CARACTERIZAÇÃO, DISPOSIÇÃO DA VINHAÇA E TRATAMENTO	24
3.3	FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	27
3.3.1	Aspectos gerais.....	27
3.3.2	Temperatura.....	30
3.3.4	Nutrientes.....	32
3.3.4.1	<i>Micronutrientes</i>	33
3.3.4.2	<i>Cobalto</i>	36
3.4	TRATAMENTO ANAERÓBIO DA VINHAÇA	39
3.5	REATORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	40
3.6	CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	CONFIGURAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL.....	44
4.2.1	Inoculação do Reator	46
4.3	VINHAÇA	47
4.3.1	Caracterização da Vinhaça	47
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	48
4.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.6	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	50
4.7	ENSAIO HIDRODINÂMICO	52
4.8	DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	INFLUÊNCIA DA COVA E DA SUPLEMENTAÇÃO DE COBALTO.....	57
5.2	pH E REMOÇÃO DE DQO.....	58
5.3	ALCALINIDADE E ÁCIDOS VOLÁTEIS.....	62

5.4	BIOGÁS E RENDIMENTO DE METANO.....	64
5.5	ENSAIO HIDRODINÂMICO	70
5.6	ANÁLISE DOS PERFIS ESPACIAIS E PARÂMETROS CINÉTICOS.....	71
6	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui condições ambientais que favorecem a produção de cana-de-açúcar e que o coloca em uma posição privilegiada para a produção de açúcar e etanol, pois a cana possui produtividade elevada em relação a outras matérias-primas para biocombustíveis e custo de produção menor quando comparada ao processo de produção a partir da beterraba e do milho (PLANO NACIONAL DE ENERGIA, 2005).

A substituição de combustíveis fósseis por etanol resultaria na redução das emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. No entanto, segundo dados de Coopcana (2004/2005), o processo de produção deste biocombustível gera grandes quantidades de vinhaça já que, para cada um litro de etanol produzido são gerados de 12 a 15 litros de vinhaça, o que pode constituir um grave problema ambiental, dependendo da sua destinação final. Sua capacidade de poluição, em termos de matéria orgânica e se considerando o equivalente populacional, é cerca de cem vezes a do esgoto doméstico e provém da sua riqueza em matéria orgânica além de possuir nitrogênio, fósforo e potássio. A torta de filtro é outro resíduo da indústria sucroalcooleira e é produzida de forma contínua, sendo que cada tonelada de cana produz 40 kg de torta (CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA, 2015).

No Brasil, o destino mais comum da vinhaça e da torta de filtro é a aplicação no solo como fertilizante para o cultivo da própria cultura da cana. No entanto, devido a características de baixo pH (aproximadamente 4,11) e elevada demanda química de oxigênio (DQO de 10 a 35 g l⁻¹), a vinhaça se encontra entre os rejeitos industriais de maior potencial poluidor (DAMIANO, 2005). Sendo assim há necessidade de realizar o tratamento prévio deste resíduo antes da sua aplicação no solo.

A vinhaça gerada no processo de produção do etanol pode trazer vantagens econômicas e ambientais para a biorrefinaria se for considerada um substrato para o processo anaeróbio, com geração de biogás (mistura de metano e dióxido de carbono) e sem o comprometimento das características fertilizantes. A opção pelo processo termofílico aparece como natural pelo fato da vinhaça ser gerada a altas temperaturas, entre 80°C e 90°C. Porém, o tratamento anaeróbio da vinhaça ainda encontra obstáculos por se tratar de uma água residuária complexa. Geralmente,

altos tempos de retenção hidráulica (TDH), 2,8 d (PUGLIANO et al., 2014), são requeridos nos reatores anaeróbios aplicados ao processamento da vinhaça devido às baixas velocidades de reação e o desafio principal é aumentar as velocidades de degradação para que as cargas orgânicas mais altas possam ser aplicadas aos biorreatores.

Uma das formas de aumentar a velocidade de biodegradação anaeróbia é a suplementação com metais, que exercem um importante papel em muitas reações enzimáticas. A ausência ou o excesso de quantidades suficientes de metais irá limitar o crescimento e as atividades catabólicas da população microbiana presente no reator. Um dos metais que comprovadamente aumenta a velocidade das reações metanogênicas é o cobalto. Feroso (2008) comprovou a influência positiva da adição de cobalto sobre a velocidade da metanogênese em reatores UASB (upflow anaerobic sludge blanket). Tal micronutriente pode ser encontrado em uma biorrefinaria na torta de filtro (com concentração de por volta de 1,4 ppm) (PG CANA, [2015?]) o que levanta a possibilidade de codigestão da vinhaça com esse subproduto. Os efeitos sinérgicos do uso de dois ou mais substratos podem promover uma melhora da atividade microbiana, favorecendo o desempenho do processo anaeróbio (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2012; FANG et al., 2011a; FANG et al., 2011b; RODRÍGUEZ et al., 2007). Contudo ainda são necessárias pesquisas para confirmação desta hipótese. As usinas têm empregado a torta de filtro como fertilizante diretamente na lavoura (GURGEL, 2012), entretanto esta poderia ser utilizada como alternativa de suplementação de cobalto, visando o aumento da eficiência energética da biodigestão anaeróbia da vinhaça.

Assim é necessário que se façam experimentos para avaliar a biodigestão da vinhaça com o acréscimo de cobalto, pois pouco se conhece sobre as exigências nutricionais de traços de cobalto para a digestão anaeróbia termofílica visando a produção de metano. É provável que o primeiro estudo relatado seja de um grupo da Universidade Wageningen (Wageningen, Holanda) que verificou o requisito de cobalto para o tratamento de água residuária contendo metanol processada em biorreatores UASB termofílicos (Paulo et al., 2004). Em geral, o substrato utilizado, a temperatura de operação e possivelmente o tipo de reator afetariam os requisitos e talvez a biodisponibilidade dos traços de metais.

Desta forma, a influência da suplementação de cobalto sobre a biodigestão anaeróbia termofílica da vinhaça é avaliada neste trabalho em um inovador reator de

leito estruturado, como alternativa às incertezas de granulação de lodo em reatores UASB e aos problemas hidrodinâmicos em reatores convencionais de leito fixo empacotado.

2 OBJETIVOS

Neste tópico foram apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desse projeto foi avaliar a biodigestão anaeróbia termofílica da vinhaça, utilizando um reator de leito estruturado, em função da suplementação de cobalto, visando a maximização da eficiência da biodigestão anaeróbia e produção de biogás, principalmente o metano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse projeto foram:

- a. Analisar a eficiência de remoção de matéria orgânica e produção de metano a partir de aumentos crescentes na carga orgânica volumétrica aplicada da vinhaça real;
- b. Avaliar a influência da suplementação de cobalto sobre o processo de biodigestão da vinhaça;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico foram apresentados os seguintes temas: o processo de geração da vinhaça; caracterização, disposição e tratamento da vinhaça; fundamentos da digestão anaeróbia; tratamento anaeróbio da vinhaça; reatores anaeróbios de leito fixo aplicados ao tratamento de águas residuárias; e considerações preliminares.

3.1 PROCESSO DE GERAÇÃO DA VINHAÇA

O fluxograma simplificado da geração de vinhaça de cana-de-açúcar é apresentado na Figura 1.

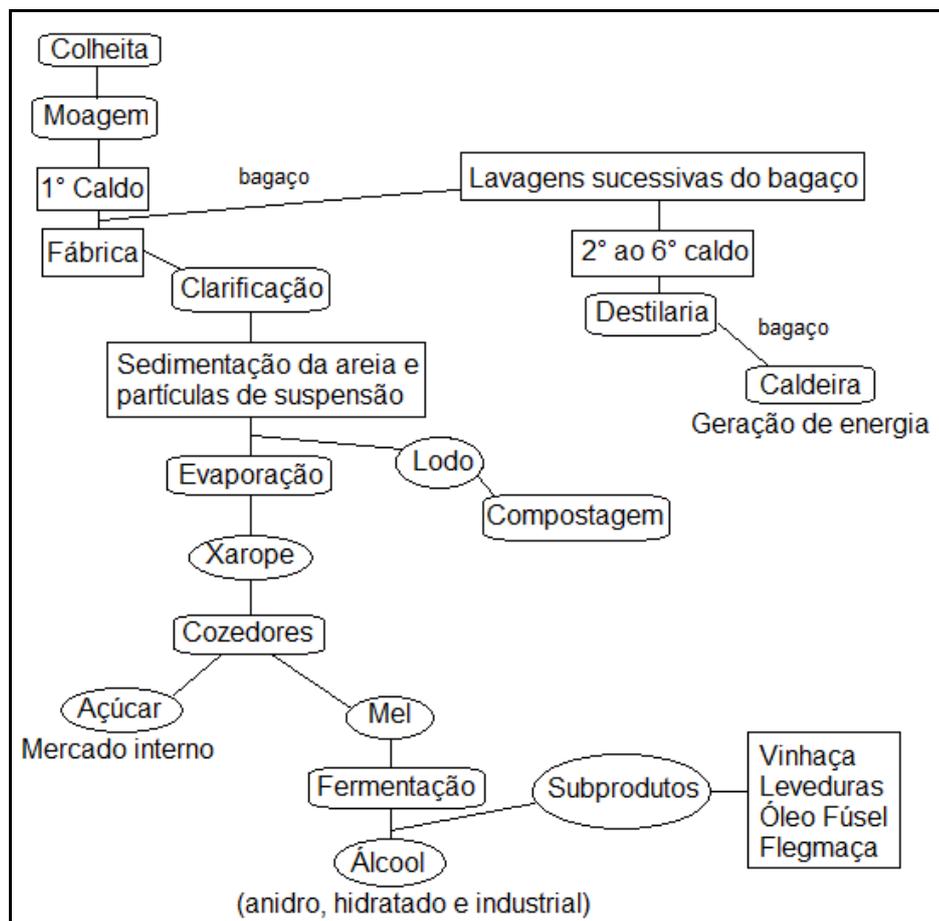


Figura 1 - Processo de geração da vinhaça na Usina São Martinho.

Fonte: Da autora.

Na Usina São Martinho a cana é colhida e enviada para as moendas onde há a geração do caldo. O primeiro caldo é destinado a produção de açúcar por ser mais concentrado. O bagaço restante deste processo é lavado sucessivas vezes de forma a extrair o máximo de sacarose.

O caldo resultante das lavagens sucessivas é levado para a destilaria e o bagaço é utilizado nas caldeiras para geração de energia após a sexta lavagem. Conforme dados da empresa, durante o período de safra o bagaço gera em torno de 5MW, energia excedente e seria o suficiente para alimentar uma cidade de 40mil habitantes.

O caldo recebe o mesmo tratamento tanto na fábrica quanto na destilaria que é composto por: clarificação, sedimentação da areia e sólidos em suspensão, evaporação, formação e cozimento do xarope.

A fábrica efetua a produção de açúcar, tendo destaque o açúcar do tipo VVHP (*Very Very High Polarization*), um tipo de açúcar padrão negociado no mercado internacional. Na destilaria o xarope é denominado mel, é levado para as dornas de fermentação, onde ocorre a transformação da sacarose em etanol e subprodutos.

A fermentação ocorre em reatores do tipo batelada cuja concentração inicial de leveduras é de $1,0 \times 10^8$ n° de células ml^{-1} e a concentração do substrato é de $244,6 \text{ g l}^{-1}$. Quando necessário é adicionado antibiótico na concentração de 3ppm às dornas de fermentação para inibir o crescimento de bactérias que possam interferir negativamente no processo fermentativo. Após este processo inicia-se a destilação, cujo produto principal é o etanol.

Após o processo de destilação pode-se mencionar outros subprodutos, como óleo fúsel, a levedura, a flegmaça e a vinhaça.

Indústrias que produzem solventes, explosivos e etanol amílico puro recebem o óleo fúsel. A levedura é destinada à comercialização ou é reutilizada no processo de fermentação. O flegmaça é utilizado na assepsia de processos ou encaminhado à indústrias responsáveis pela produção de fixadores. Finalmente a vinhaça é utilizada na fertirrigação.

3.2 CARACTERIZAÇÃO, DISPOSIÇÃO DA VINHAÇA E TRATAMENTO

A vinhaça apresenta altas concentrações de matéria orgânica, sólidos suspensos, potássio, nitrogênio e fósforo, incluindo compostos de alto peso molecular e de difícil degradação como as melanoidinas, fenóis, ácidos húmicos e tânicos (FITZGIBBON et al., 1998). Entretanto, a composição da vinhaça é variável em função da matéria-prima e processo produtivo adotado. O problema deste resíduo está no grande volume que é gerado, de 12 a 15 litros para cada litro de etanol produzido.

Segundo Prado et al. (2013), a destinação final mais simples e barata para a vinhaça e a torta de filtro é a aplicação no solo, na própria cultura da cana, devido aos nutrientes e ao seu teor de matéria orgânica, o que as tornam um bom adubo, tendo que ser usado com cautela e nas proporções ideais. Tal lançamento está amparado pela legislação ambiental brasileira, mas sabe-se que práticas contínuas de fertirrigação podem induzir impactos ambientais, como: contaminação do solo e das águas subterrâneas (CRUZ et al., 1991); problemas de lixiviação e salinização (MADRI; DÍAZ-BARRIENTOS, 1998); e inibição na germinação de sementes (DÍAZ et al., 2002).

Autoridades em todo o mundo estabelecem normas (Quadro 1) para regulamentar a disposição dos efluentes, seja esse de origem industrial ou doméstica. Com mais especificidade ao lançamento de vinhaça, 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 vinhaça e seu alto poder poluidor principalmente quando lançado em corpos aquáticos (CORAZZA, 2006).

A portaria do Ministério do Interior (MINTER) nº 323, de 29/11/1978 proibiu o lançamento de vinhaça *in natura* nos mananciais superficiais a partir da safra de 1978/1979, implicando em multa a usina que descumprisse a proibição. A norma mais recente é a Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio ambiente (CONAMA) de 13 de maio de 2011, que estabelece padrões para disposição dos efluentes industriais e domésticos, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

Segundo Zeng et al. (2009), além da fertirrigação existem outros métodos utilizados para destinação desses subprodutos, dentre eles está a incineração do efluente e o tratamento físico-químico, porém esses métodos somente transferem a poluição do meio líquido para o meio sólido.

Quadro 1- Evolução da regulamentação da disposição da vinhaça.

Legislação	Atribuição
Portaria MINTER n° 323 de 29/11/1978	Proíbe o lançamento (direto ou indireto) da vinhaça nos mananciais superficiais. Obriga as destilarias a apresentar projetos para implantação de tratamento da vinhaça
Portaria MINTER n° 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 da vinhaça. Vincula obtenção de financiamentos ou incentivos governamentais à existência e aprovação desses projetos.
Resolução CONAMA n° 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 de cana.
Resolução CONAMA n° 0001 de 23/01/1986	Obrigatoriamente da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou qualquer ampliação efetuada nas já existentes.
Lei n° 6.134 de 02/06/1988, art. 5°, do Estado de São Paulo	Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas.
Norma 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.

MINTER (Ministério do Interior), CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental).

Fonte: Adaptado de Costa (2012).

Em citação ao trabalho de Luksenberg et al. (1980)¹, Viana (2006) lista as principais alternativas para diminuição do potencial poluidor da vinhaça:

- a) O tratamento físico-químico remove cerca de 50% da DQO através da coagulação, floculação ou sedimentação.
- b) A osmose inversa é o processo no qual a vinhaça atravessa uma membrana sob pressão e remove até 90% da DQO, porém com uma alta demanda energética.
- c) A evaporação e incineração permitem o aproveitamento dos minerais presentes nas cinzas, sendo um processo economicamente viável.
- d) Através da reciclagem industrial é possível utilizar a vinhaça para diluir o melaço, podendo ser recirculada até 15 vezes, o que pode diminuir o volume de vinhaça de 1 a 2 l/l de etanol.
- e) Utilizando as lagoas de estabilização a vinhaça pode ser estabilizada num período de 9 meses através de processos fermentativos naturais.
- f) Os reatores anaeróbios tratam a vinhaça através de um processo onde ocorre a degradação da matéria orgânica em ambientes anaeróbios, sendo muito vantajoso pois é possível o aproveitamento do biogás gerado.
- g) A fertirrigação, que consiste no uso da vinhaça *in natura* na irrigação do canal para o aproveitamento dos nutrientes.

Os processos anaeróbios ganham destaque entre as principais alternativas, pois podem proporcionar a otimização de toda a cadeia de produção de etanol: economia de energia; baixa produção de lodo devido ao baixo rendimento das reações catabólicas; subproduto líquido de valor agregado com melhor relação C/N e recuperação de energia por meio do biogás. O material biodigerido poderia suprir parte da demanda de fertilizantes, reduzindo os custos relativos à compra desses produtos.

Nos últimos anos houve o aprimoramento da tecnologia anaeróbia de tratamento de resíduos orgânicos. Novas configurações de reatores têm sido propostas, com destaque para os sistemas de alta taxa, que se caracterizam pela

¹ LUKSENBERG, J. M.; SÁ, A.; DURSO, M.N. Processo para a produção de álcool combustível, sem vinhoto. **Relatório Descritivo da parente de invenção**. Dyna engenharia S. A., 1980.

existência de condições favoráveis à imobilização de biomassa ativa responsável pela degradação da matéria orgânica e de resíduos tóxicos no interior do reator. Esses sistemas são extremamente compactos, apresentam baixo custo de implementação e operação e simplicidade operacional, devido à ausência de equipamentos mecânicos (ANDRADE NETO et al., 1999b).

3.3 FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Neste tópico foram apresentados os aspectos gerais da digestão anaeróbia e os principais fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia, sendo eles a temperatura, pH, alcalinidade, ácidos voláteis e nutrientes.

3.3.1 Aspectos gerais

Processos anaeróbios são os processos fermentativos e de respiração anaeróbia, nos quais microrganismos produzem, na ausência de oxigênio, metano e gás carbônico como produtos finais, a partir da matéria orgânica complexa. O processo se torna mais atraente para o controle ambiental, pois alia produção de biogás com os baixos custos de investimento e manutenção.

A obtenção de melhores desempenhos dos sistemas anaeróbios tornou-se possível com a melhor compreensão do processo de digestão anaeróbia do material orgânico, principalmente da bioquímica e da microbiologia da digestão anaeróbia, que possibilitou o desenvolvimento de sistemas modernos, muito mais eficientes que os sistemas clássicos (LETTINGA, 1994).

Conforme Henze e Harremões (1983), a microbiologia e a bioquímica do processo de degradação anaeróbia são muito mais complexas do que as do aeróbio, pela maior variedade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade microbiana anaeróbia. A degradação anaeróbia da matéria orgânica a CH_4 e CO_2 envolve uma cadeia de percursos metabólicos e requer a ação combinada e

coordenada dos grupos tróficos de bactérias e arqueias envolvidas no processo anaeróbio.

Conforme Foresti et al. (1999), na digestão anaeróbia de material orgânico complexo, como proteínas, carboidratos e lipídios, é possível distinguir quatro etapas diferentes no processo de conversão, a hidrólise, acidogênese, acetogênese e a metanogênese.

Uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar material orgânico na forma particulada, é necessário que ocorra a hidrólise dos materiais particulados complexos (polímeros), através da ação de enzimas extracelulares, em materiais dissolvidos (monômeros) e que podem atravessar a parede celular das bactérias fermentativas. Na anaerobiose, a hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a velocidade com que o substrato é hidrolisado (LETTINGA et al., 1999), dentre eles: temperatura operacional do reator, tempo de detenção hidráulica, composição do substrato, tamanho das partículas, pH do meio e concentração de produtos da hidrólise.

Os produtos solúveis gerados na fase de hidrólise são metabolizados pelas células das bactérias fermentativas e convertidas em compostos orgânicos simples. Os compostos produzidos incluem ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono, ácido sulfídrico, hidrogênio, além de novas células bacterianas. Os ácidos graxos voláteis são o principal produto dos organismos fermentativos, usualmente chamados de bactérias fermentativas acidogênicas.

Estudos microbiológicos da população fermentativa em reatores anaeróbios mostraram que a maioria das bactérias fermentativas são anaeróbias obrigatórias, sendo algumas anaeróbias facultativas (MAH; SUSSMAN, 1968)², citados por ALVES, 1998). A maioria das bactérias acidogênicas são anaeróbias estritas, mas cerca de 1% consiste de bactérias facultativas que podem oxidar o substrato orgânico na presença de oxigênio. Isso é extremamente importante, uma vez que as bactérias estritas são protegidas contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio (CHERNICHARO, 2007; VAN HAANDEL; LETTINGA et al., 1994).

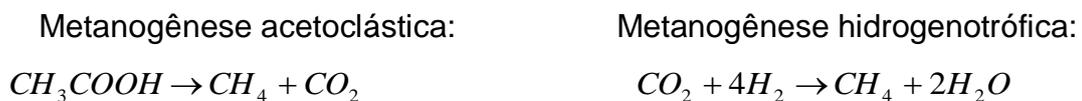
Na acetogênese ocorre a conversão dos produtos formados na acidogênese em substratos apropriados para as arqueias metanogênicas, tais como acetato,

² MAH, R.A.; SUSSMAN, C. Microbiology of anaerobic sludge fermentation. Enumeration of the non-methanogenic anaerobic bacteria. *Applied Microbiol.*, v.1, n.16, p.358,1968.

hidrogênio e dióxido de carbono. Cerca de 70% da DQO originalmente presente se converte em ácido acético (VAN HAANDEL; LETTINGA et al., 1994). Durante a formação dos ácidos acético e propiônico, uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor de pH do meio decresça.

A etapa final do processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas arqueias metanogênicas. As arqueias metanogênicas, consideradas um subgrupo do domínio *Archea*, são microrganismos anaeróbios obrigatórios, que requerem condições anaeróbias de crescimento, e altamente redutoras, necessitam de um potencial redox extremamente baixo (VAZOLLER et al., 1999). As metanogênicas utilizam um número pequeno de substratos para a produção de metano, e algumas espécies são limitadas a um único substrato, compreendendo ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. 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 arqueias metanogênicas são divididas em dois grupos principais, um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol, denominados acetoclásticos, e o segundo que abrange a maior parte desses microrganismos que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, classificados como hidrogenotróficos. As reações catabólicas são as seguintes:



Esses microrganismos apresentam baixa velocidade de crescimento e são muito suscetíveis a alterações ambientais, tais como variações bruscas de temperatura, oscilações de pH, aumento na concentração de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio.

Na Figura 2 está apresentado o processo de digestão anaeróbia simplificado.

A conversão de compostos orgânicos em produtos intermediários para a produção de metano é imprescindível para o bom desempenho dos reatores anaeróbios. Caso isso não aconteça, ocorrerá o acúmulo dos produtos da fase da

hidrólise e fermentação no reator, com inibição das arqueias metanogênicas (FORESTI et al., 1999).

Entre os principais fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia estão a temperatura, pH, alcalinidade, ácidos voláteis e nutrientes.

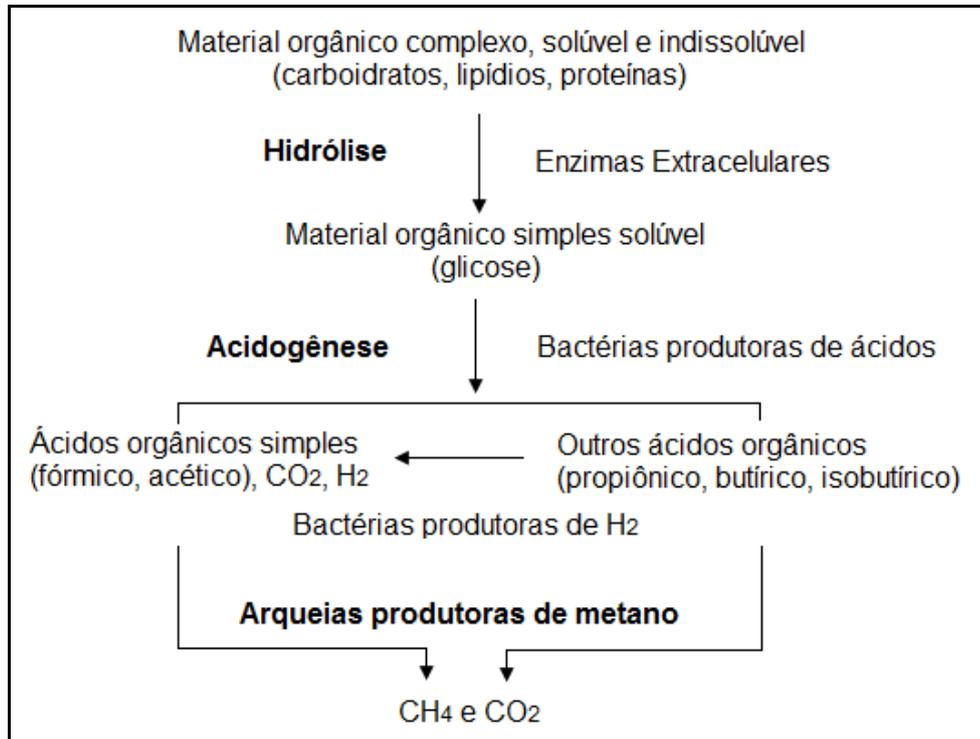


Figura 2 - Processo simplificado de digestão anaeróbia.
Fonte: Da autora.

3.3.2 Temperatura

A temperatura é um dos fatores físicos mais importantes na seleção de espécies, pois afeta o crescimento microbiano. A temperatura no interior da célula é determinada pela temperatura do ambiente externo a ela, pois a mesma não possui meios internos para controlar a temperatura.

Três faixas de temperatura podem ser associadas ao crescimento microbiano na maioria dos processos biológicos (BATSTONE et al., 2002): psicrófila (4 a 15°C), mesófila (20 a 40°C) e termófila (45 a 70°C). Para cada faixa de temperatura são referenciados três valores de temperatura para caracterizar o crescimento das bactérias.

A formação microbiana de metano pode ocorrer numa faixa bastante ampla de temperatura (0°C a 97°C). Dois níveis ótimos de temperatura têm sido associados à digestão anaeróbia, um na faixa mesófila (30 a 35°C) e o outro na faixa termófila (50 a 55°C) (CHERNICHARO, 2007).

A importância dos dados quantitativos sobre os efeitos da temperatura na população microbiana é que se pode conseguir uma considerável redução no volume do reator, se este for operado próximo à temperatura ótima, uma vez que a velocidade de crescimento específica máxima da população microbiana aumenta com o aumento da temperatura (CHERNICHARO, 2007).

De acordo com Chernicharo (2007), o processo anaeróbio é muito sensível a mudanças bruscas de temperatura e para se obter um maior desenvolvimento da flora microbiana é necessário a manutenção da temperatura uniforme dentro do reator.

3.3.3 pH, alcalinidade e ácidos voláteis

Estes três fatores estão intimamente relacionados entre si, sendo de fundamental importância para o controle e manutenção do crescimento ótimo dos microrganismos nos sistemas anaeróbios.

As arqueias metanogênicas são mais sensíveis aos fatores ambientais e são as principais responsáveis pela degradação do material orgânico contido nas águas residuárias e têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4. As bactérias produtoras de ácidos têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 5,0 e 6,0. Como a velocidade com que se processa a metanogênese é o fator limitante para que ocorra a estabilização do material orgânico, o pH nos reatores anaeróbios deve ser mantido próximo ao neutro, para impedir a predominância de bactérias produtoras de ácidos (HENZE; HARREMÕES, 1983). Desta forma, o controle de pH objetiva principalmente a eliminação do risco de inibição dos microrganismos metanogênicos, evitando a falha do processo.

A interação da alcalinidade com os ácidos voláteis é definida pela capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia e em tamponar o pH num eventual acúmulo de ácidos voláteis. Caso ocorra rápida

formação de ácidos voláteis dentro do reator, é necessário que se tenha uma adequada disponibilidade de alcalinidade a bicarbonato no meio para que haja tamponamento do pH. Como resultado da reação de alcalinidade com os ácidos orgânicos voláteis produzidos no sistema, a alcalinidade a bicarbonato é convertida em alcalinidade de ácidos voláteis, porque os ácidos voláteis são mais fortes que os bicarbonatos. Todavia, a capacidade de tamponamento da alcalinidade dos ácidos voláteis ocorre na faixa de pH entre 3,75 e 5,75, sendo portanto de baixa importância na digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2007).

Caso a composição do resíduo não proporcione a formação de alcalinidade, torna-se necessária a complementação por meio da adição de compostos químicos, tais como bicarbonato de sódio (NaHCO_3), bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3), cal virgem (CaO) ou cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O bicarbonato de sódio é de fácil manuseio, bastante solúvel e não eleva o pH facilmente caso dosado em excesso.

A verificação sistemática da alcalinidade em reatores anaeróbios torna-se mais importante do que a avaliação do pH, pois pequenos abaixamentos no pH implicam em elevado consumo da alcalinidade, devido à escala logarítmica do pH.

Um aspecto importante dessa determinação da alcalinidade em dois estágios refere-se ao significado da relação da alcalinidade intermediária (AI) com a alcalinidade parcial (AP). De acordo com Ripley et al. (1986), valores de AI/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia.

3.3.4 Nutrientes

O crescimento e a diversificação das populações microbianas em sistemas de tratamento relacionam-se diretamente com a concentração de nutrientes, os quais fornecem material para síntese protoplasmática e suprem a energia necessária para o crescimento celular (PEREIRA NETO, 1992).

A disponibilidade de nutrientes, em proporções adequadas, é essencial para o desenvolvimento microbiano. Speece (1996) recomendou a relação de 500:5:1, DQO:N:P, suficiente para atender as necessidades de macro nutrientes pelos micro

nutrientes para o crescimento da biomassa. A composição química dos microrganismos metanogênicos é apresentada na Tabela 1.

Os efluentes industriais possuem uma composição mais específica e normalmente precisam de suplementação de nutrientes para uma degradação ótima.

Conforme Chernicharo (2007), os nutrientes necessários para a estimulação nutricional de microrganismos metanogênicos, em ordem decrescente de importância são: nitrogênio, enxofre, fósforo, cobalto, níquel, selênio, riboflavina e vitamina B₁₂.

Tabela 1 - Composição química das arqueias metanogênicas

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)
Carbono	370000-440000	Magnésio	900-530
Hidrogênio	55000-65000	Ferro	700-2800
Nitrogênio	95000-128000	Níquel	65-180
Fósforo	5000-28000	Cobalto	10-120
Enxofre	5600-12000	Zinco	50-630
Sódio	3000-40000	Molibdênio	10-70
Potássio	1300-50000	Cobre	<10-160
Cálcio	1000-4500	Manganês	5-25

Fonte: Adaptado de SCHERER et al., 1983; TAKASHIMA; SPEECE, 1990.

3.3.4.1 Micronutrientes

O microssistema presente em um reator requer micronutrientes para os metabolismos anabólicos e catabólicos. Metais são micronutrientes importantes, sendo constituintes cruciais em enzimas e cofatores enzimáticos, exercendo um importante papel em muitas reações enzimáticas. A ausência de quantidades suficientes de metais irá limitar o crescimento e as atividades catabólicas da população microbiana presente no reator. Entretanto, um excesso de metal poderá ser prejudicial à população microbiana. Muitos metais são importantes constituintes de efluentes industriais.

Speece (1996) cita que a falta de um único elemento pode limitar severamente o processo global da atividade metanogênica específica. O inverso também causa prejuízo ao processo anaeróbio, pois uma concentração mais

elevada pode levar à toxicidade, devido à formação de compostos complexos não específicos na célula (NIES, 1999), podendo resultar na inibição dos microrganismos metanogênicos (BHATTACHARYA et al., 1995; FATHEPURE, 1987).

Conforme Lettinga (1994), muitos compostos considerados tradicionalmente como inibidores podem ser degradados por processos biológicos, desde que haja a adaptação dos microrganismos à sua concentração e ao seu efeito tóxico. A toxicidade deve ser discutida em termos de níveis tóxicos ao invés de materiais tóxicos, uma vez que qualquer composto, quando presente em concentrações suficientemente elevadas, se torna tóxico.

Uma das principais razões da não utilização da digestão anaeróbia tem sido a toxicidade, uma vez que a concepção de que os processos anaeróbios não são capazes de tolerar a toxicidade está difundida.

Os efeitos dos compostos tóxicos sobre os microrganismos podem ser bactericida ou bacteriostático. No primeiro, as bactérias não se adaptam a determinadas concentrações do componente e perdem a atividade, e, no segundo, há retardo no desenvolvimento das mesmas, mas elas podem se adaptar às condições do meio. De acordo com Speece (1996), o efeito dos componentes tóxicos sobre a maioria das arqueias metanogênicas é bacteriostático, sendo reversível. Caso o componente tóxico for realmente bactericida, o período de recuperação do reator pode ser demorado.

O efeito tóxico de metais pesados é predominantemente não específico e reversível. Este tipo de inibição é caracterizado pela ligação reversível do inibidor com a enzima ou o complexo enzima-substrato. Menos frequentemente, metais agem como inibidores competitivos. Esse tipo de inibição depende da afinidade entre o metal e a enzima, além da concentração relativa entre os metais competidores. Efeitos tóxicos podem aparecer em concentrações que são facilmente encontradas na natureza e em efluentes. Metais, como Fe(II), Ni(II) e Co(II), são não biodegradáveis e os efeitos em microrganismos e na fauna aquática são ecologicamente significantes.

A presença de uma alta concentração de certo tipo de metal em um líquido concentrado não significa que a bactéria ou arqueia presente irá absorver o metal e incorporar no centro catalítico da enzima.

Historicamente, o trabalho inicial realizado por Speece e McCarty (1964) pode ter sido o primeiro que demonstrou o efeito estimulador e, conseqüentemente, a

importância de alguns metais raros na área de tratamento anaeróbio. Em seguida, Murray e Van Den Berg (1981) estudaram os efeitos de níquel, cobalto e molibdênio sobre o desempenho do reator de leito fixo. Posteriormente, Callander Barford (1983a, 1983b) deu a base teórica da biodisponibilidade dos íons metálicos na digestão anaeróbia por meio da compilação da concentração total de metal no substrato, da precipitação do metal, dos quelantes de metais ou complexação com ambas as espécies inorgânicas e ligantes orgânicos (quelantes), e a cinética de precipitação e de reações de quelação.

Os requisitos de traços de metais normalmente foram relatados com culturas puras utilizando um substrato simples como, por exemplo, o acetato, hidrogênio ou metanol. A exigência nutricional ideal necessária ao tratamento anaeróbio varia de acordo com o efluente a ser tratado. Atualmente há estudos experimentais (FERMOSO et al., 2009; RITTMANN; MCCARTY, 2001; SPEECE, 1983, 1996; ZANDVOORT et al., 2006) para analisar o benefício dos metais para uma ampla variedade de substratos com diferentes tipos de biomassa microbiana, biomassas granulares, biofilmes, co-culturas e culturas puras. No entanto, faltam estudos aprofundados com efluentes industriais que tenham indicado a quantidade de metais traço suficiente para aplicações bem sucedidas para a biotecnologia anaeróbia. As concentrações ideais encontradas até o momento variam (BASILIKO YAVITT, 2001; GONZALEZ-GIL et al., 1999; JARVIS et al., 1997; KIDA et al., 2001; KOESNANDAR et al., 1991; MOCHINAGA et al., 1997; SCHONHEIT et al., 1979; TAKASHIMA; SPEECE, 1997). As variações são explicadas pela grande variedade de arqueias metanogênicas que podem crescer para tratar um determinado tipo de substrato, sendo que cada arqueia requer uma única exigência de metais vestigiais. Todos os microrganismos metanogênicos testados até agora requerem níveis relativamente elevados de ferro, níquel, e cobalto para o crescimento (HOBAN; VAN DEN BERG, 1979; RAM et al., 2000; SCHERER et al., 1983; SINGH et al., 1999; TAKASHIMA; SPEECE, 1990; TAYLOR; PIRT, 1977).

Conforme Fermoso (2008), a função de diferentes metais metabolicamente ativos pode ser estudada por meio da investigação de limitações metálicas da degradação metanogênica dos substratos no modelo metanol e propionato. O mecanismo de degradação do metanol é conhecido por ser dependente do cobalto e já foi usado em estudos similares, porém, até agora não foram descritas estratégias eficientes de dosagem de cobalto em reatores. Propionato é um intermediário chave

na conversão de matéria orgânica complexa sob condições metanogênicas. De forma indireta ele pode resultar em uma grande fração do metano produzido. O acúmulo de propionato ocorre em reatores anaeróbios em casos de falhas no processo (ex: sobrecarga, decaimento de temperatura) e pode piorar os então induzidos efeitos negativos, como queda de pH e toxicidade. Limitação da degradação de propionato pode ocorrer caso um dos metais essenciais para o microrganismo envolvido na degradação do propionato vir a faltar.

A acidificação durante o tratamento anaeróbio de efluentes está relacionada às elevadas concentrações de metanol no reator, o que pode ser induzido pelo decaimento de atividade metanogênica causado pelo acúmulo de cobalto na biomassa do reator.

Conforme Fermoso (2008), evidências mostram que microrganismos em biofilmes passam por um processo de especialização celular análogo à diferenciação celular em microrganismos multicelulares. O melhor exemplo conhecido deste fato é a resistência inata e/ou tolerância que biofilmes, ao contrário de populações de células em plânctons, possuem à antibióticos, desinfetantes e íons metálicos. Testes que avaliam os efeitos tóxicos de certas doses de metais em função do tempo mostram que várias subpopulações de microrganismos presentes em biofilmes reagem de forma diferente sob exposição da população inteira a íons metálicos.

À medida que a importância de metais vestigiais é bem reconhecida, muitos artigos de revisão sobre nutrição de traços de metais para a fermentação a metano têm sido publicados (FERMOSO et al., 2009; JARRELL; KALMOKOFF, 1988; OLESZKIEWICS; SHARMA, 1990; SINGH et al., 1999; TAKASHIMA; SPEECE, 1990; ZANDVOORT et al., 2006).

3.3.4.2 Cobalto

Pouco se conhece sobre as exigências nutricionais de traços de metais para biodigestão anaeróbia termofílica visando a produção de metano. É provável que o primeiro estudo relatado seja de um grupo da Universidade Wageningen (Wageningen, Holanda) que verificou o requisito de cobalto para o tratamento de

águas residuárias de metanol utilizando biorreatores UASB termofílicos (PAULO et al., 2004). Em geral, o substrato utilizado, a temperatura de operação e possivelmente o tipo de reator afetam os requisitos e, talvez, a biodisponibilidade dos traços de metais.

Nenhuma pesquisa extensiva vem sendo realizada nas últimas décadas sobre suplementação metálica em sistemas anaeróbios para tratamento de águas residuárias. Diferentes configurações de reatores vêm sendo utilizadas, como por exemplo, reatores UASB, reatores anaeróbios de leito fixo e reatores em batelada continuamente agitado. Foram utilizados diferentes substratos para a alimentação desses estudos de suplementação metálica, incluindo ácidos graxos voláteis, orgânicos sulfatados, metanol, efluente de indústria alimentícia, soro de leite, efluente de destilaria, água de feijão, resíduos de fermentação de cana de açúcar ou melaço (FERMOSO, 2008). A adição de micronutrientes também foi estudada sob diferentes temperaturas, variando de 7 a 55°C (FERMOSO, 2008). Esses estudos indicam que suplementação metálica melhora na maioria dos casos a eficiência do reator, principalmente em relação ao aumento na produção de metano (FERMOSO, 2008).

O cobalto desempenha um papel importante na conversão direta de metanol para metano uma vez que é o constituinte do centro metálico de compostos corrinóides, que catalisam a transferência do grupo metil do metanol para a metil-coenzima M, o precursor comum do metano para todos os substratos metanogênicos. O composto corrinóide é a vitamina B-12. (FERMOSO, 2008).

Murray e Van Den Berg (1981) estudaram os efeitos de níquel, cobalto e molibdênio sobre o desempenho do reator de leito fixo, e constataram que a conversão de ácido acético em metano e dióxido de carbono foi estimulada pela adição de níquel (100 nM) e cobalto (50 nM), além da combinação desses elementos. Molibdênio ligeiramente aumenta a atividade metanogênica, mas apenas quando adicionado em combinação com níquel ou cobalto. Além disso, os traços de metais favoreceram o aumento da espessura do filme.

Fermoso (2008) citou que a suplementação de cobalto em reatores UASB continuamente alimentados com metanol, é requerida para incrementar a atividade metanogênica específica e, conseqüentemente, prevenir acidificação do reator, o que poderia também ocorrer em caso de excesso de cobalto. O autor mostrou que diferentes estratégias de dosagem de cobalto em reatores alimentados com

metanol, com a adição contínua de uma baixa concentração de CoCl_2 reforçou ligeiramente a atividade metanogênica específica do lodo. O mesmo autor estudou a possibilidade de pré-alimentar o lodo incubando o inóculo em 1 mM de uma solução de CoCl_2 por 24 horas. A pré-alimentação claramente extrapolou o limite de cobalto no reator UASB alimentado com metanol. A dosagem utilizando pulsos de cobalto aumentou em quatro vezes a atividade metanogênica específica. Um inconveniente desses protocolos de dosagem é que altas quantidades de cobalto são perdidas com o efluente. Claramente, existe uma necessidade de outros tipos de estratégia para dosagem de metais que minimizem as perdas metálicas através da manipulação da taxa de diluição metálica.

O efeito da suplementação de cobalto na degradação anaeróbia do metanol sob condições mesofílicas foi estudado por Florêncio et al. (1993, 1994). Os autores concluíram que as arqueias predominantes no consórcio eram as metanogênicas metilotróficas, sendo que o cobalto favorecia bastante a metanogênese e a acetogênese a partir de metanol. O requisito ideal de cobalto encontrado para o crescimento de microrganismos metanogênicos e acetogênicos foi de $0,85 \mu\text{M}$. Durante o crescimento, metanogênicas metilotróficas requerem uma maior quantidade de cobalto, devido ao envolvimento de corrinóides na via metilotrófica (KRZYCKI e ZEIKUS, 1980).

Paulo et al. (2001, 2002) estudaram a degradação do metanol em condições termofílicas (55°C) usando bicarbonato de sódio como tampão e suplementação de $8,5 \mu\text{M}$ de cobalto, obtiveram bom desempenho de remoção de metanol, 82% (PAULO et al., 2001) e 93%, 79% foi convertido em metano (PAULO et al., 2002), e os reatores UASB apresentaram biomassa granular e baixa acumulação de ácidos graxos voláteis. Paulo et al. (2001, 2002) adicionaram cobalto em excesso para garantir a disponibilidade para os microrganismos, caso ocorresse uma eventual precipitação de metais ou quelação.

Paulo et al. (2003) estudaram os efeitos da suplementação de cobalto na conversão anaeróbia termofílica do metanol utilizando o reator UASB. Verificaram que o acetato não foi produzido quando o meio foi privado de cobalto e, em decorrência o consórcio de microrganismos perdeu sua capacidade para degradar o acetato, o que indica que houve a lavagem dos microrganismos. Com a suplementação de $0,5 \mu\text{M}$ de cobalto para uma cultura de enriquecimento privada de cobalto, houve acúmulo de acetato. Os resultados obtidos neste estudo indicam que

o consórcio misto de microrganismos requer uma quantidade adequada de cobalto, e a sua adição a uma concentração de 0,01 μM conduz à maior velocidade de degradação do metanol, tendo o metano como produto final único.

De acordo com Becker e Peiffer (1997) e Lapaglia e Hartzell (1997), a concentração necessária de um metal na operação de um reator contínuo pode ser muito menor que a quantidade necessária em um sistema em batelada, porque existem mais ligantes biológicos que podem ser produzidos. Segundo Gonzalez-Gil et al. (1999), a adição contínua de nutrientes garante a disponibilidade de metal livre para a biomassa.

Takashima et al. (2011) realizaram experiências semi-contínuas para determinar os requisitos mínimos para metais essenciais vestigiais de ferro, níquel, cobalto, zinco e, em ambas fermentações visando a produção de metano, termofílica e mesofílica. Os requisitos mínimos determinados em miligramas por grama DQO removidos foram 0,45, 0,049, 0,054, e 0,24 no sistema termofílico e 0,20, 0,0063, 0,017, e 0,049 no sistema mesófilo para ferro, níquel, cobalto e zinco, respectivamente. O sistema termofílico necessita de quantidades maiores (2,2-7,8 vezes) dos metais vestigiais do que o sistema mesófilo, indicando maior assimilação por biomassa e/ou menos biodisponibilidade sob condições termofílicas. Os resultados podem dar informações quantitativas sobre traços de metais para a nutrição dos microrganismos durante a fermentação da glicose à metano.

3.4 TRATAMENTO ANAERÓBIO DA VINHAÇA

O uso da digestão anaeróbia para o tratamento da vinhaça mostra-se como sendo uma técnica com ampla viabilidade, tendo em vista o elevado poder de remoção do material orgânico em altas concentrações na vinhaça, como a capacidade de converter essa em biogás. De acordo com Pant e Adholeya (2007), 85 a 90% da energia bioquímica removida no processo de digestão anaeróbia são recuperados no biogás produzido. Esse, por sua vez, é um combustível prontamente utilizado pela indústria de álcool (WILKIE et al., 2000).

O processo de digestão anaeróbia requer baixas concentrações de nutrientes, o que preserva os macronutrientes (N, P e K) e micronutrientes (Fe, Zn, Mn, Cu e

Mg), presentes na vinhaça, (WILKIE et al., 2000), gerando efluentes ricos desses nutrientes, tornando inadequado seu lançamento direto em corpos aquáticos. Conforme Granado (2003), esse pode ser um ponto positivo pela possibilidade de ser usado como fertilizante no próprio canavial, sendo uma alternativa para a disposição desse resíduo.

Um avanço importante para a solução do problema da disponibilidade energética no meio rural, tanto para geração de energia elétrica quanto para cocção e aquecimento, é a produção de biogás por meio da biodigestão anaeróbia. Esta é uma opção energética com vantagem ambiental e uma das maiores vantagens dessa tecnologia é que a maior parte da energia contida na carga poluente é convertida em biogás. O biogás é um gás inflamável, sem cor e odor. Quando o biogás apresenta algum tipo de odor é proveniente da presença de dióxido de enxofre, que mesmo em pequenas quantidades é perceptível pelo olfato e bastante corrosivo.

De acordo com Moraes et al. (2014), o potencial energético obtido através do biogás gerado no tratamento da vinhaça de uma biorrefinaria de açúcar, com capacidade de processamento de $2,0 \cdot 10^6$ tonelada de cana, pode ser comparável ao fornecimento de energia de uma cidade de 130 mil habitantes.

3.5 REATORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Os estudos relacionados ao tratamento de despejos industriais por meio de processos anaeróbios são diversos e geralmente, a maioria desses despejos pode ser tratada anaerobiamente, com razoável eficiência.

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 direto relativo à redução dos gases do efeito estufa (BASTSTONE, 2002).

O desenvolvimento de novos tipos de reatores anaeróbios resultou em sistemas de alto desempenho, nos quais se consegue manter altos tempos de

retenção celular, mesmo com aplicação de elevadas cargas hidráulicas, levando à diminuição do volume dessas unidades e mantendo-se alto grau de estabilização do lodo formado no interior do reator.

Um dos precursores dos reatores de alta taxa e de fluxo ascendente foi o reator anaeróbio de leito fixo. Esta tecnologia foi divulgada com as experiências realizadas pelos americanos Young e McCarty (CAMPOS, 2000).

Os filtros anaeróbios são o exemplo mais conhecido com crescimento bacteriano aderido e são caracterizados pela presença de material empacotado estacionário, no qual os sólidos biológicos podem aderir ou ficar retido nos interstícios.

A aplicabilidade do sistema aumentou, pois cresceu o conhecimento microbiológico e bioquímico dos processos anaeróbios, ocorrendo a melhoria da eficiência dos sistemas. Devido ao fato dos microrganismos estarem aderidos no meio suporte, verifica-se elevados tempos de residência dos sólidos e a concentração de bactérias no meio.

A configuração de um reator anaeróbio de leito fixo inclui: tanque contendo material para aderência e imobilização da biomassa, formando um leito fixo. A estabilização da matéria orgânica nesses reatores consiste basicamente num processo de contato, no qual a água residuária passa por uma massa de sólidos biologicamente ativos contidos no interior do reator, havendo então a conversão da matéria orgânica em produtos finais, especialmente metano e gás carbônico (YOUNG, 1991). Segundo Kato et al. (1999), a mistura e o contato biomassa-esgoto ocorre durante o escoamento da água residuária nos interstícios do meio suporte, sendo importante a forma e a disposição do material suporte para que ocorra uma distribuição uniforme do afluente, desta forma evitando a formação de caminhos preferenciais.

Embora apresentem muitas vantagens, os reatores anaeróbios de leito fixo também apresentam limitações, principalmente com relação ao volume, que é relativamente alto comparado a outros processos de alta taxa, em decorrência do elevado volume ocupado pelo material suporte. Outra limitação é o entupimento do reator pelo aumento na espessura do biofilme e, ou, alta concentração de sólidos suspensos na água residuária (RAJESHWARI et al., 2000).

Os reatores anaeróbios de leito fixo podem ser utilizados como única e direta forma de tratamento de águas residuárias, contudo são apropriados para o

tratamento de águas residuárias com materiais predominantemente dissolvidos, que propiciam menores riscos de entupimento dos interstícios do meio suporte. Em algumas indústrias, como as de laticínios e refrigerantes, tais reatores têm sido utilizados como principal unidade de tratamento dos efluentes (ANDRADE NETO et al., 1999a).

Podem ser citados trabalhos utilizando o reator anaeróbico de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio (ARAÚJO Jr. et al., 2009; MOURA, 2014), sulfato (MOCKAITIS, 2010), produção de hidrogênio (FERRAZ Jr., 2013; PEIXOTO et al., 2012) e metano (PEIXOTO et al., 2012).

A camada de material suporte tem por finalidade reter os sólidos biológicos no interior do reator, seja aderido à superfície do material na forma de biofilme, ou presos nos espaços intersticiais dessa camada na forma de agregados, como flocos ou grânulos. Essa camada age também como um mecanismo separador de gases e sólidos, o que ajuda a promover o fluxo uniforme ao longo do reator e melhorar o contato entre os constituintes dos resíduos e a biomassa contida no reator (YOUNG, 1991).

Segundo Sánchez et al. (1994), o uso de material suporte favorece o crescimento da população metanogênica e o aumento da capacidade do reator em resistir às alterações de carga, presença de compostos inibitórios e às mudanças nas características do substrato.

Diferentes meios suportes que são utilizados para o tratamento anaeróbico de esgoto doméstico e águas residuárias industriais, podem ser citados: Cascas de coco; escória de alto-forno de siderúrgicas; vários tipos e granulometrias de pedras; cerâmica porosa; espuma de poliuretano; pedaços de carvão; materiais poliméricos em geral e esperas de vidros.

A imobilização celular em superfícies sólidas é considerada como fenômeno da natureza, apresentando importantes implicações em termos de erosão do solo, corrosão de metais e poluição das águas. A existência de microrganismos aderidos a folhas e raízes de vegetais, bem como a placa bacteriana dental em humanos, são alguns exemplos da formação de biofilmes em ambientes naturais (VIJAYALAKSHIMI et al., 1990).

Conforme Von Sperling (1996), a imobilização dos microrganismos ocorre pela aderência a um suporte sólido ou suspenso, com a vantagem de que uma elevada concentração de células pode ser retida por longos períodos.

Segundo Jenkinson e Lappin-Scott (2001), o crescimento do biofilme pode ser visto como um ciclo de vida, no qual vários fatores ambientais, biológicos e físicos interferem nos estágios de evolução.

A adesão inicial do biofilme à superfície é um evento aleatório influenciado pela energia livre de superfície e pela proximidade das células microbianas. Essas células aderidas crescem, colonizam a superfície e fornecem mais células para adesão e acumulação. Células entram e saem continuamente da comunidade, promovendo diversificação ou dispersão, formando o biofilme dinâmico.

3.6 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Diante do exposto, fica incontestável a problemática ambiental causada pela destinação inadequada dos efluentes do setor sucroalcooleiro brasileiro. A biodigestão produz uma energia limpa por meio do biogás e o biofertilizante, vinhaça biodigerida, que pode ser usado se for aplicado obedecendo à exigência nutricional necessária da cultura. Utilizando a suplementação de traços de cobalto espera-se que a produção de metano aumente. Desta forma, este trabalho propõe-se a investigar a hipótese de que a suplementação de cobalto melhore a qualidade e a quantidade de biogás produzido, utilizando para isso um reator anaeróbio de leito estruturado para o tratamento da vinhaça.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico foram apresentados: configuração da unidade experimental; inóculo utilizado e a forma de inoculação do reator; vinhaça utilizada e a caracterização da mesma; análises físico-químicas; procedimento experimental; análise dos resultados; ensaio hidrodinâmico; e determinação de parâmetros cinéticos.

4.1 CONFIGURAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

O reator foi construído utilizando o conceito de módulos cambiáveis, tendo em vista o possível acúmulo de sólidos devido a grande quantidade de sólidos presente na vinhaça, que poderia entupir o leito gerando, por exemplo, caminhos preferenciais no escoamento.

Os experimentos foram realizados em reator de leito fixo em escala de bancada, confeccionado em acrílico transparente, com formato cilíndrico de 7 cm de diâmetro e altura de 70 cm, com capacidade útil de 1,75 L, conforme Figura 3.

Ao longo do reator foram instalados 7 amostradores de forma a realizar os perfis da amostragem longitudinal do reator. As partes enumeradas 5, zona de mistura, e 6, cabeçote, são módulos cambiáveis e estão unidas ao corpo do biorreator por flanges.

O aparato experimental de todas as etapas foi composto por um reservatório de 5 litros que permaneceu em um ambiente refrigerado a 8°C, como forma de preservar as características iniciais da vinhaça, pela fita térmica que envolvia o reator e mantinha a temperatura à 55°C, pelo medidor de volume de gás gerado (*MilligasCounter da Ritter*[®]), acoplado ao selo hídrico, e pela bomba peristáltica (*Gilson Minipuls Evolution*[®]). Para todas as condições experimentais neste estudo, o controle de velocidade de rotação da bomba foi ajustado para uma vazão aproximada a 0,08 l h⁻¹, o que corresponde a um tempo de detenção hidráulica de 24 horas no reator.

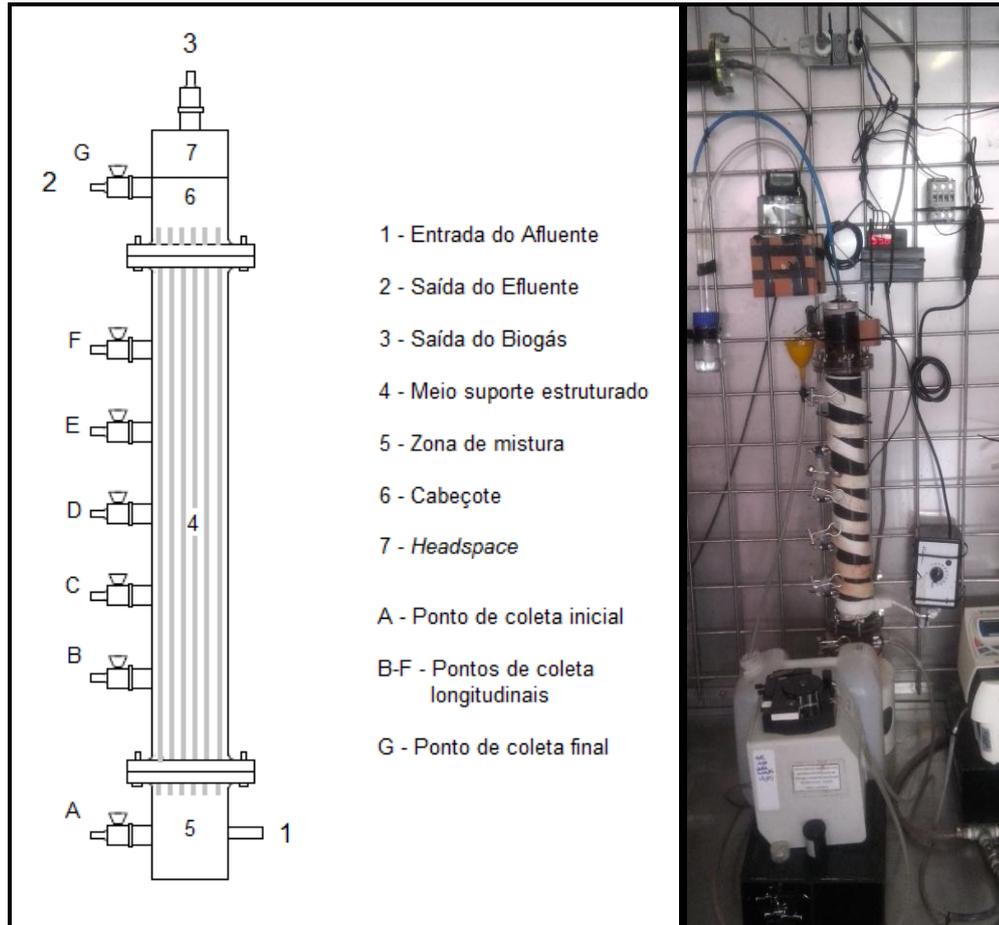


Figura 3 - Descrição esquemática e fotografia do reator de leito estruturado com fitas de espuma de poliuretano.

Fonte: Da autora.

O meio suporte escolhido para imobilização da biomassa foi a espuma de poliuretano (Figura 3) na forma de tiras de seção quadrada, sendo vantajosa devido à elevada área superficial e porosidade comprovada em diversos trabalhos (CONTRERA et al., 2007; FERRAZ Jr., 2013; LIMA; ZAIAT, 2012; PEIXOTO et al., 2011).

O suporte da biomassa consistiu em 12 tiras de espuma de poliuretano, sendo que o leito estruturado foi composto dispondo as fitas conforme a Figura 4.

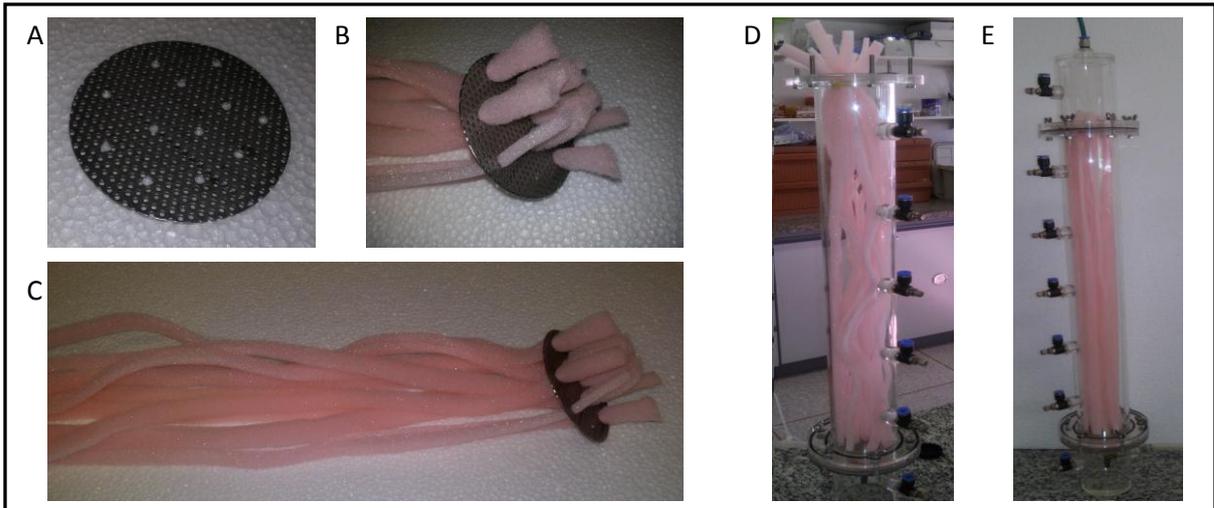


Figura 4- Base da flange recortada para estruturar a espuma (A), Disposição das fitas na base da flange (B), Fitas de espuma de poliuretano (C), Disposição das fitas ao longo do reator para realizar a amarração na parte superior do reator (D) e Disposição final das fitas ao longo do reator.

Fonte: Da autora.

4.2 INÓCULO

Como inóculo do reator foi utilizado o lodo biológico proveniente de um reator termofílico anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), aplicado ao tratamento da vinhaça gerada na produção de etanol de cana-de-açúcar cedido pela Usina São Martinho (Pradópolis - SP).

4.2.1 Inoculação do Reator

O inóculo foi inserido em todo volume do reator e mantido à 55°C durante 2 horas e, após o período de repouso, foi retirado o excesso. Em seguida foi iniciada a operação do reator.

4.3 VINHAÇA

Foi utilizada a vinhaça *in natura* e concentrada 12 vezes oriunda da Usina Rio Pardo (Cerqueira César - SP) proveniente de um reator termofílico anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), aplicado ao tratamento da vinhaça derivada da produção de etanol de cana-de-açúcar.

A vinhaça utilizada no reator anaeróbio de leito estruturado foi coletada no tanque de equalização da indústria no período de entressafra. Logo após a coleta, o efluente foi armazenado em um reservatório de polipropileno (40 litros), mantidos no freezer (8°C) antes do uso, a fim de preservar as características físico-químicas do efluente.

4.3.1 Caracterização da Vinhaça

Para alimentação do reator, a vinhaça foi peneirada e filtrada em papel qualitativo (Nalgon, 80 g m⁻², porosidade 3 µm) como forma de diminuir a quantidade de sólidos em suspensão. Logo após, o pH do efluente foi ajustado para 6,5 por meio da adição de 1 g de bicarbonato de sódio para cada 1 gDQO l⁻¹ a ser tratada. Para cálculos de Carga Orgânica Volumétrica Aplicada (COVa) foi utilizado o valor da Demanda Química de oxigênio (DQO).

A Tabela 2 apresenta os aspectos característicos da vinhaça em estudo.

Tabela 2 - Parâmetros Característicos da Vinhaça em Estudo

Composição da Vinhaça			
Ácidos Voláteis	18200 mg HAc l ⁻¹	Sólidos Dissolvidos Totais	137060 mg l ⁻¹
Alcalinidade Total	<1 mg CaCO ₃ l ⁻¹	Sólidos Dissolvidos Fixos	38510 mg l ⁻¹
DBO bruta	100320 mg O ₂ l ⁻¹	Sólidos Dissolvidos Voláteis	98550 mg l ⁻¹
DQO bruta	209600 mg O ₂ l ⁻¹	Sulfato	5650 mgSO ₄ ²⁻ l ⁻¹
Fenol	10,53 mgC ₆ H ₅ OH l ⁻¹	Sulfeto	2,04 mgS ²⁻ l ⁻¹
Fosfato	3350 mgPO ₄ ³⁻ l ⁻¹	Zinco	17,83 mgZn l ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	500 mgN l ⁻¹	Chumbo	4,23 mgPb l ⁻¹
Nitrogênio Nitrato	(mgN-NO ₃ ⁻ l ⁻¹)	Cadmo	0,42 mgCd l ⁻¹
Nitrogênio Nitrito	<0,01 mgN-NO ₂ ⁻ l ⁻¹	Níquel	4,39 mgNi l ⁻¹
Nitrogênio Total KJELDAHL	3140 mgN l ⁻¹	Ferro	636,33 mgFe l ⁻¹
pH	4,11	Manganês	62,1 mgMn l ⁻¹
Sólidos Totais	162390 mg l ⁻¹	Cobre	2,45 mgCu l ⁻¹
Sólidos Totais Fixos	41880 mg l ⁻¹	Cromo Total	0,346 mgCr l ⁻¹
Sólidos Totais Voláteis	120510 mg l ⁻¹	Cálcio	7930 mgCa l ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais	25330 mg l ⁻¹	Magnésio	2160 m Mg l ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais Fixos	3370 mg l ⁻¹	Sódio	290 mgNa l ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais Voláteis	21960 mg l ⁻¹	Potássio	11470 mgK l ⁻¹

Fonte: Da autora.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Com o auxílio do medidor de volume de gás *Molligas Counter da Ritter*[®] foi possível mensurar o volume de gás produzido.

A composição do biogás foi avaliada no reator anaeróbio termofílico de leito estruturado alimentado em regime contínuo e a análise da composição do biogás gerado - nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e gás sulfúrico (H₂S) - foi realizada injetando 1000 µl de amostra em cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2014 seguindo a metodologia adotada por Ferraz Jr (2013).

As análises de pH, demanda química de oxigênio (DQO), série de sólidos e ácidos voláteis e solventes foram realizadas baseadas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram esquematizados de forma a avaliar a importância da suplementação de cobalto na eficiência da digestão anaeróbia termofílica da vinhaça utilizando o reator de leito estruturado.

A Figura 5 apresenta as análises e metodologias realizadas durante o período experimental, que foi dividido em 3 fases para atingir os objetivos do presente trabalho.

O reator anaeróbio de leito estruturado foi operado sob condição termofílica (55°C) em todas as fases de operação. Na Fase 1 o reator foi operado utilizando vinhaça *in natura* diluída, iniciando com COVa de 2 gDQO l⁻¹ d⁻¹ e aumentando até 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹. A COVa foi aumentada assim que detectado a estabilidade do sistema em relação à remoção de DQO e produção de metano.

Após a estabilização do reator utilizando a COVa de 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹, foi iniciada a Fase 2. Nesta fase houve a suplementação de cobalto (Co), sob a forma de Cloreto de Cobalto (CoCl₂), nas concentrações de 1 a 6 mg l⁻¹ de cobalto livre. A dose de cobalto foi aumentada semanalmente, com a finalidade de analisar o comportamento da remoção de DQO, da produção contínua de biogás e composição de metano no biogás com o acréscimo de cobalto.

A suplementação de cobalto foi suprimida, Fase 3, para verificar se o reator voltaria às condições da parte final da Fase 1 ou manteria as condições da Fase 2.

As variáveis físico-químicas, produção e composição do biogás foram analisadas 3 vezes por semana.

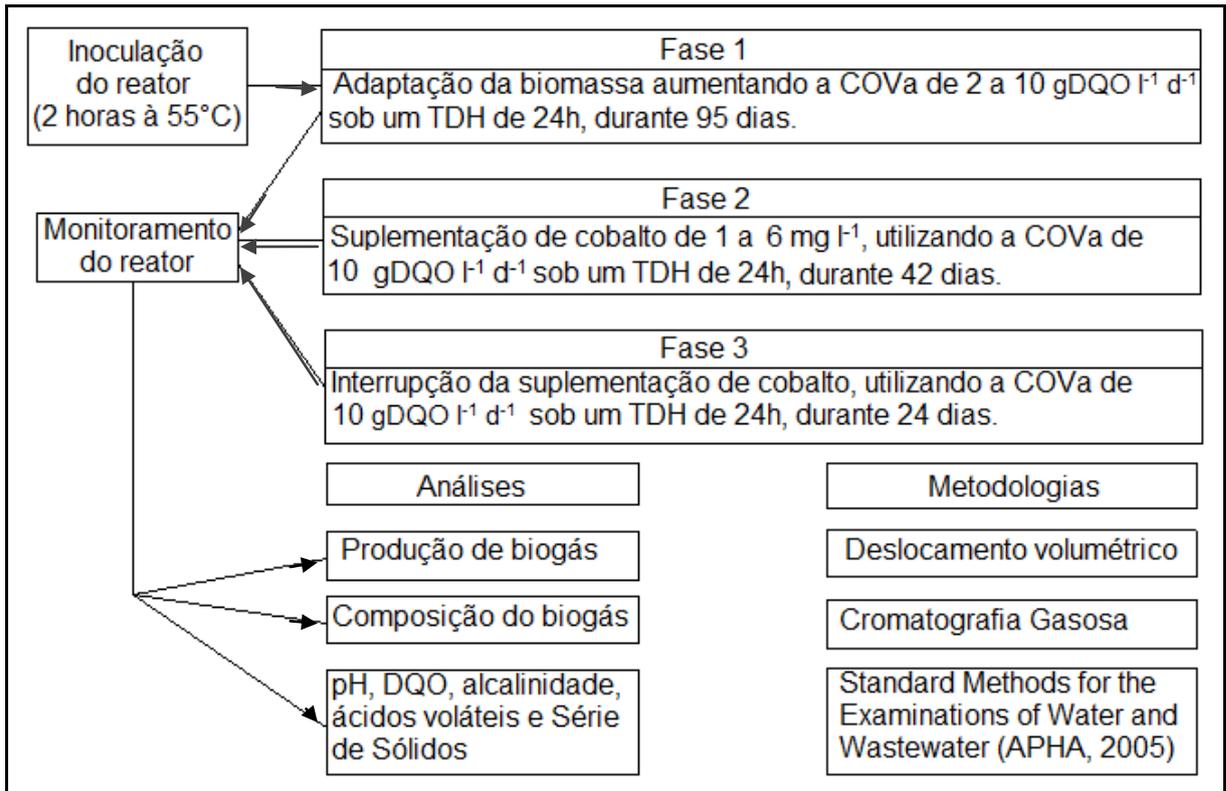


Figura 5 - Fluxograma geral dos experimentos realizados durante o período experimental.

Fonte: Da autora.

4.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A partir dos resultados obtidos com as análises descritas, foi realizado os cálculos da Equação 1 a Equação 5, valores médios e desvio padrão.

Por meio da Equação 1 foi possível estimar a vazão de biogás produzido ($Q_{biogás}$), onde V_m é o volume de biogás produzido e detectado no medidor e t é o intervalo de tempo da medida.

$$Q_{biogás}(ml.h^{-1}) = \frac{V_m}{t} \quad (1)$$

A distribuição em porcentagem de nitrogênio ($\%N_2$), metano ($\%CH_4$), dióxido de carbono ($\%CO_2$) e gás sulfúrico ($\%H_2S$) no biogás são representadas pela Equação 2 a 5. Nessas equações os números de mol de cada gás contido no biogás

são expressos da seguinte forma: n_{N_2} (nitrogênio), n_{CH_4} (metano), n_{CO_2} (dióxido de carbono), e n_{H_2S} (gás sulfúrico). O número de mols totais na amostra de gás injetado é representado pelo valor de n . Os resultados apresentados se encontram na condição de temperatura e pressão (55°C e 1 atm).

$$\%_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} \quad (2)$$

$$\%_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n} \quad (3)$$

$$\%_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n} \quad (4)$$

$$\%_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}}{n} \quad (5)$$

Por meio da Equação 6 obteve-se o valor da vazão molar do metano (v_{CH_4}), na qual v_i representa o volume de amostra de biogás injetada no cromatógrafo.

$$v_{CH_4} (mol.l^{-1}.h^{-1}) = \frac{Q_{biogás} \cdot n_{CH_4}}{v_i} \quad (6)$$

A produção volumétrica de metano (PVM) é obtida através da Equação 7, na qual $v_{útil}$ é o volume útil do reator.

$$PVM (ml_{CH_4}.h^{-1}.l^{-1}) = \frac{Q_{biogás} \cdot \%_{CH_4}}{v_{útil}} \quad (7)$$

As Equações 8 e 9 expressam o rendimento de metano (Y_{CH_4}), nas quais $DQO_{SolúvelA}$ é o valor da DQO solúvel afluente e $DQO_{SolúvelE}$ é o valor da DQO solúvel

efluente. Lembrando que o rendimento teórico de metano ($Y_{1\text{CH}_4}$ teórico) é de 348,2 mlCH₄ g⁻¹DQO removida - STP.

$$Y_{1\text{CH}_4}(\text{mlCH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{DQOremovida}) = \frac{Q_{\text{biogás}} \cdot \% \text{CH}_4}{Q_{\text{vinhaça}} \cdot (DQO_{\text{SolúvelA}} - DQO_{\text{SolúvelE}})} \quad (8)$$

$$Y_{2\text{CH}_4}(\text{mlCH}_4 \cdot \text{l}^{-1} \text{vinhaça}) = \frac{Q_{\text{biogás}} \cdot \% \text{CH}_4}{Q_{\text{vinhaça}}} \quad (9)$$

Com base na Equação 10 é possível calcular a energia gerada pelo biogás, na qual $PCI_{\text{Biogás}}$ é o poder calorífico inferior, $\%_{\text{Biogás}}$ a fração volumétrica de metano no biogás, E_{DQO} é a eficiência de conversão de DQO total. De acordo com Ogden (2002), o valor do $PCI_{\text{Biogás}}$ para o metano é de 50 kJ g⁻¹metano.

$$P(\text{W} \cdot \text{l}^{-1} \text{vinhaça}) = \frac{PCI_{\text{biogás}}}{\%_{\text{biogás}}} (E_{\text{DQO}} \cdot Q_{\text{vinhaça}} \cdot DQO_{\text{solúvelA}}) - Y_{1\text{CH}_4} \quad (10)$$

Nessa expressão $PCI_{\text{biogás}}$ é o poder calorífico inferior, $\%_{\text{biogás}}$ a fração volumétrica de metano, E_{DQO} é a eficiência de conversão de DQO total.

4.7 ENSAIO HIDRODINÂMICO

O ensaio hidrodinâmico foi conduzido no final da operação do reator termofílico de leito estruturado como forma de obter o Tempo de Detenção Hidráulica real (t) e determinar o tipo de comportamento do escoamento.

A solução-traçador (vinhaça acrescida de cloreto de sódio) foi adicionada no reator na forma de degrau. O efluente do reator foi monitorado por uma sonda de condutividade, acoplada a um computador para a aquisição de dados, pelo período correspondente a três vezes o TDH teórico. A resposta do sistema a este sinal é denominada de curva $C(t)$, que corresponde da variação da concentração da solução-traçador ao longo do tempo. Por meio da derivada da curva $C(t)$,

previamente ajustada pelo do modelo sigmoidal de Boltzmann, é possível obter a curva $E(\Theta)$.

$E(t)$ é a função que representa a distribuição do TDH real. A função $E(t)$ é dada pela Equação 11 (Levenspiel, 2000):

$$E(t) = \frac{C(t)}{A(t)} \quad (11)$$

em que $C(t)$ corresponde à concentração no instante t e $A(t)$ corresponde à integral sob a curva, dada pela Equação 12 (Levenspiel, 2000):

$$A(t) = \int C(t).dt \quad (12)$$

Logo tem-se que:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int C(t).dt} \quad (13)$$

A média da distribuição de tempos de detenção hidráulica constitui o parâmetro de tempo médio experimental, conforme definido pela Equação 14 (Levenspiel, 2000):

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t.Cdt}{\int_0^{\infty} Cdt} \quad (14)$$

Outro conceito importante, a variância (σ^2), representa o efeito da dispersão na distribuição. Este parâmetro é estatístico e pode ser calculado pela Equação 15 (Levenspiel, 2000):

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} - (\bar{t})^2 \quad (15)$$

O fenômeno da dispersão é descrito pela Equação 16 (Levenspiel, 2000) diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (16)$$

na qual **D** é o coeficiente de dispersão, que caracteriza o grau de mistura durante o escoamento. Na forma adimensional pode ser expresso pelas Equações 17 e 18 (Levenspiel, 2000):

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \bar{t} \cdot \frac{u}{L} \quad (17)$$

e,

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (18)$$

nas quais **D** é o coeficiente longitudinal ou axial de dispersão, que caracteriza o grau de mistura durante o escoamento, *u* é a velocidade específica do escoamento e *L* é o comprimento do reator. O parâmetro (*D/uL*) corresponde ao número de dispersão representado também por **D**. Este valor se comporta com a variância, sendo que, se o valor de **D** tender a zero, a dispersão é desprezível tendendo a regime de fluxo pistão. Já se o valor de **D** tender a valores grandes, a dispersão é grande o que caracteriza regime de mistura completa.

Quando o impulso de dispersão ideal foi aplicado, observou-se uma alteração neste impulso devido à dispersão, e pode ser estimado pela Equação 19 (Levenspiel, 2000):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \quad (19)$$

onde \bar{t} é o tempo correspondente à centróide da curva de passagem descrito pela Equação 14 (Levenspiel, 2000). σ^2 é a variância dimensional da curva de passagem, que é um parâmetro estatístico, dada pela Equação 15 (Levenspiel, 2000) e D é o número de dispersão que corresponde ao parâmetro (D/uL) .

A partir do modelo de tanques de mistura completa em série foi calculado o número de reatores de mistura completa de volumes iguais (N) com a Equação 20 (Levenspiel, 2000).

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \quad (20)$$

4.8 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelos de perfis temporais das concentrações dos compostos de interesse. As amostras foram retiradas no final da Fase 1 e da Fase 3.

O modelo cinético a ser ajustado para o estudo foi determinado de acordo com o resultado experimental obtido no ensaio hidrodinâmico realizado no final do período experimental. O mesmo demonstrou que, com o crescimento da biomassa no leito, juntamente com a mistura proporcionada pela produção de biogás, o escoamento tende a ser similar ao de vários reatores de mistura completa em série.

Conforme Levenspiel (2000), se houver combinação de múltiplos reatores de mistura em série, a concentração do reagente diminui progressivamente à medida que o fluido atravessa o sistema, como ocorre em um reator tubular ideal. Esse comportamento sugere que, quanto mais reatores de mistura forem combinados em série, maior a aproximação como o modelo de escoamento tubular ideal.

O balanço de massa para a vinhaça, em um único reator (i), com volume constante (V_i) resulta na Equação 21 (Levenspiel, 2000):

$$\bar{t}_i = \frac{C_{vinha\zeta\alpha(i-1)} - C_{vinha\zeta\alpha(i)}}{-r_{vinha\zeta\alpha(i)}} \quad (21)$$

em que $C_{vinha\zeta\alpha(i-1)}$ é a concentração da vinhaça na entrada do reator i , $C_{vinha\zeta\alpha(i)}$ é a concentração na saída, \bar{t}_i é o tempo de detenção hidráulica em cada reator e $-r_{vinha\zeta\alpha(i)}$ é a velocidade de reação da vinhaça.

Considerando-se reação de primeira ordem, a partir da Equação 22 (Levenspiel, 2000):

$$\frac{C_{vinha\zeta\alpha(i-1)}}{C_{vinha\zeta\alpha(i)}} = 1 + K_1 \bar{t}_i \quad (22)$$

na qual K_1 é a constante de velocidade para reação de primeira ordem. Como o TDH é igual em todos os reatores de volumes iguais, obtêm-se a Equação 23 (Levenspiel, 2000):

$$\frac{C_{vinha\zeta\alpha(0)}}{C_{vinha\zeta\alpha(N)}} = (1 + K_1 \bar{t}_i)^N \quad (23)$$

em que N é o número de reatores de mistura completa em série. Rearranjando a Equação 23, pode-se obter para o sistema total Equação 24 (Levenspiel, 2000):

$$\bar{t} = N \bar{t}_i = \frac{N}{K_1} \left[\left(\frac{C_{vinha\zeta\alpha(0)}}{C_{vinha\zeta\alpha(N)}} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (24)$$

na qual \bar{t} é o tempo de detenção hidráulica total no sistema.

Os valores de K_1 , para as Fases 1 e 3, foram calculados a partir dos dados experimentais obtidos através do ensaio hidrodinâmico, valor de N , e dos valores de DQO na entrada e na saída do perfil longitudinal do reator.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFLUÊNCIA DA COVA E DA SUPLEMENTAÇÃO DE COBALTO

Na Fase 1, o reator foi operado durante 96 dias e submetido a crescentes COVa (2, 4, 6, 8 e 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹) no intuito de desenvolver uma biomassa diferenciada no que se refere à degradação da matéria orgânica, e conseqüentemente, na produção de metano, procurando obter um consórcio de microrganismos adaptados ao despejo. O aumento da COVa se deu conforme o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica.

A estratégia de usar bicarbonato de sódio, para tamponar o reator, e aumentar gradativamente a carga orgânica volumétrica aplicada no afluente do reator foi bem sucedida, pois observou-se um bom desempenho da Fase 1, alcançando com segurança uma carga orgânica volumétrica de 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹ e apresentou ter forte influência na produção de biogás.

Na Fase 2, o reator foi operado durante 42 dias e submetido a uma COVa de 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹ e a crescentes adições de CoCl₂, sendo que as concentrações de cobalto livre aplicadas foram de 1, 2, 3, 4, 5, e 6 mgCo²⁺ l⁻¹.

Os resultados de Feroso et al. (2008) mostraram que a adição contínua de baixas concentrações de cobalto podem minimizar a perda de alta quantidade de cobalto com o efluente. Sendo o custo do cloreto de cobalto (CoCl₂) cerca de 25% mais baixo do que do CoCl₂ ligado ao EDTA, logo foi utilizado neste trabalho somente o CoCl₂ de forma contínua. A dosagem de cobalto, na forma de CoCl₂, foi realizada de maneira contínua e afetou positivamente o reator de leito estruturado.

Na Fase 3, o reator foi operado durante 24 dias e submetido a uma COVa de 10 gDQO l⁻¹ d⁻¹. A suplementação de cloreto de cobalto foi suprimida para verificar se as características do reator voltariam a ser similares as do final da Fase 1, ou se o cobalto retido no biofilme, durante a suplementação, ainda estaria causando efeitos positivos no tratamento da vinhaça. A supressão do cobalto afetou ligeiramente o desempenho do reator de leito estruturado, afetando principalmente a produção de metano.

5.2 pH E REMOÇÃO DE DQO

A Figura 6 apresenta a variação temporal da COVa, concentração de cobalto, pH e remoção de DQO ao longo do período experimental do reator termofílico de leito estruturado submetido a um TDH de 24 h durante os 162 dias de operação.

Durante todo o período experimental, houve o ajuste do pH afluente por meio da adição de bicarbonato de sódio, com valor médio de $6,6 \pm 0,1$ (Tabela 4). O valor médio do pH efluente do reator foi característico de sistemas anaeróbios aplicados a produção de metano ($\text{pH} \approx 7,5$), refletindo na estabilidade do sistema e na eficiência de remoção da DQO solúvel.

Na Fase 1, a eficiência de remoção da DQO solúvel aumentou gradativamente com o aumento da COVa, alcançando o valor máximo de 84,54%. Essa etapa experimental foi proposta com o objetivo de promover uma adaptação da biomassa ao sistema de biodigestão de vinhaça. Sabendo-se que a COVa final deveria ser $10 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, a adaptação teve como premissa evitar um choque de carga orgânica na partida do reator. Essa estratégia de partida mostrou-se eficiente no sistema proposto, sendo que a resposta à remoção de DQO foi proporcional a COV aplicada. Finalizada a Fase 1 (96º dia de operação), o reator apresentava uma remoção média de DQO de $73,9 \pm 9,3\%$, ou uma carga de matéria orgânica removida de $6,5 \pm 1,3 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

A eficiência de remoção de DQO no reator proposto não encontra paralelo na literatura, visto que este sistema de leito estruturado é um sistema inovador na proposição da biodigestão de vinhaça. Entretanto, estudos anteriores avaliaram a eficiência de remoção de DQO de vinhaça em sistemas termofílicos. Souza et al. (1992) verificaram a viabilidade da digestão anaeróbia termofílica da vinhaça de cana de açúcar, proveniente da produção de etanol, a metano. O reator UASB de 75 m^3 foi operado por 280 dias com COVa de 15 e $30 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, sem que o reator mostrasse instabilidade operacional, com eficiência média de remoção de DQO de 72% e $10 \text{ Nm}^3_{\text{biogás}} \text{ d}^{-1}$.

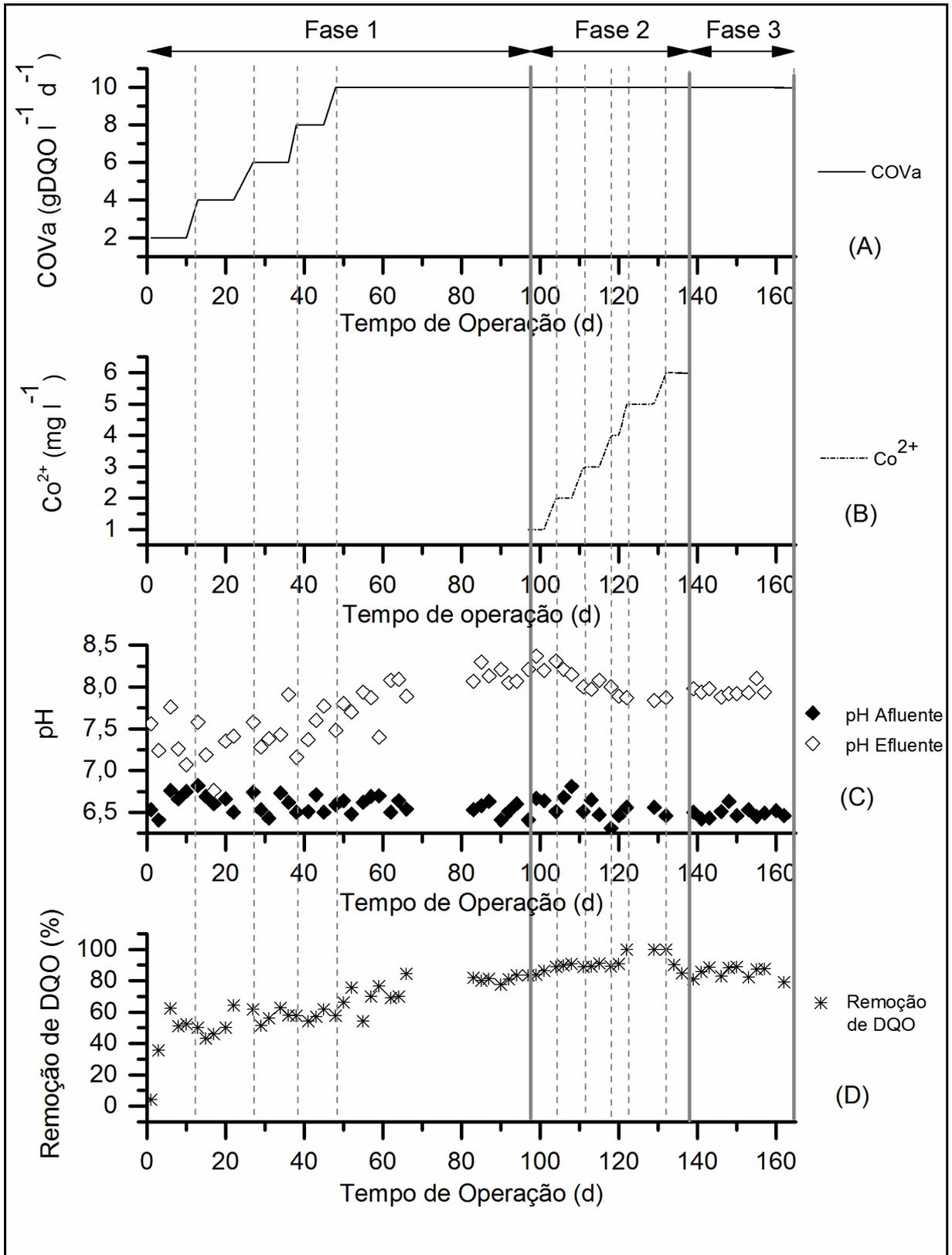


Figura 6 - Variação temporal da COVa (A), concentração de cobalto (B), pH (C) e remoção de DQO solúvel (D) ao longo do período experimental do reator termofílico de leito estruturado submetido a um TDH de 24 h.

Fonte: Da autora.

Tabela 3 - Valores médios de remoção de DQO e pH afluente e efluente durante o período experimental

Co ²⁺ (mg l ⁻¹)	COVa (g DQO l ⁻¹ d ⁻¹)	Remoção de DQO _{solúvel} %	pH Afluente	pH Efluente
	2	41,0±22,8 (5)	6,6±0,2	7,4±0,3
	4	50,7±8,2 (5)	6,7±0,1	7,3±0,3
	6	60,0±4,6 (5)	6,6±0,1	7,5±0,2
	8	57,6±3,1 (4)	6,6±0,1	7,5±0,3
	10	73,9±9,3 (15)	6,6±0,1	7,9±0,3
1	10	84,5±1,7 (3)	6,6±0,1	8,3±0,1
2	10	89,8±0,9 (3)	6,7±0,2	8,2±0,1
3	10	89,7±1,2(3)	6,5±0,1	8,0±0,1
4	10	89,9±1,1(2)	6,4±0,1	7,9±0,1
5	10	100±0,0(2)	6,6±0,0	7,9±0,0
6	10	91,7±7,7(3)	6,5±0,0	7,9±0,0
	10	85,6±3,6 (11)	6,5±0,1	8,0±0,1

Fonte: Da autora.

Ribas (2006) estudou um reator anaeróbio contendo biomassa imobilizada operado em bateladas sequenciais em escala de bancada com volume de 7,2 litros, tratando vinhaça de cana-de-açúcar à temperatura mesofílica (35°C) e termofílica (55°C). O reator termofílico alcançou COVa de 5,7 gDQO l⁻¹ d⁻¹ e 46% de eficiência de remoção de DQO. O autor atribuiu a baixa eficiência do reator operado em temperatura termofílica ao acúmulo de ácidos voláteis, cujas concentrações atingiram valores que possivelmente inibiram a metanogênese. Embora o reator em estudo seja diferente do reator estudado por Ribas (2006), não houve inibição da metanogênese já que foi utilizada a estratégia operacional de aumentos gradativos da COVa para possibilitar a adaptação da biomassa ao efluente, e desta forma obter eficiência de remoção de DQO de 74% na Fase 1.

Ferraz Jr (2013) avaliou a aplicação da digestão anaeróbia da vinhaça em sistema combinado acidogênico e metanogênico. Na segunda etapa, operou reatores APBR (*Anaerobic packed bed reactor*) preenchidos com polietileno de baixa densidade, à 55°C e com COVa variando de 36,4 a 108,6 kgDQO m⁻³ d⁻¹ por meio da variação do TDH de 8 a 24 h. Em paralelo, foram operados dois reatores metanogênicos do tipo manta de lodo (UASB), compondo um sistema único (UASB) e um sistema combinado (APBR/UASB), com COVa de 25 kgDQO m⁻³ d⁻¹, obtendo produção de energia no sistema combinado 25,7% superior ao observado no sistema único. A eficiência de remoção da matéria

orgânica total e solúvel aumentou de $60,7\pm 0,3\%$ e $72,6\%\pm 1,2\%$ no sistema único e $74,6\pm 0,3\%$ e $96,1\pm 1,7\%$ no sistema combinado, respectivamente.

Costa (2012), avaliou a estratégia operacional para a maximização da produção de metano em reatores UASB tratando vinhaça de cana-de-açúcar. Foram operados quatro reatores UASB (R1, R2, R3 e R4), sendo que os dois primeiros foram operados com temperatura ambiente durante 130 dias de operação, e os dois últimos em temperatura constante de 37°C durante 60 dias. Os reatores R1 e R3 foram operados com alta eficiência, sendo assim tomados como referência, e os reatores R2 e R4 em sobrecarga orgânica. O autor utilizou essa estratégia no intuito de produzir, nesses últimos, uma biomassa rica em bactérias metanogênicas de elevadas taxas de degradação do substrato. A COVa máxima alcançada pelo reator R1 foi de $14 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, a eficiência do reator variou entre 58% e 92%. O R2 por outro lado, foi submetido a uma COVa de $28 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, apresentando uma eficiência média de 48%. Os reatores R3 e R4, alcançaram, respectivamente, COVa máxima de 35 e $45 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, apresentando conseqüentemente eficiência de remoção de DQO de 80 e 65%, respectivamente. A comparação do desempenho dos reatores foi realizada com base na carga orgânica volumétrica removida e na produção de metano, apresentando dessa forma COVr máximas de 11, 14, 29 e $31 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e produção máxima de metano de 82,9, 97,1, 177,4 e $176,9 \text{ mlCH}_4 \text{ d}^{-1}$ respectivamente para os reatores R1, R2, R3 e R4.

Os valores de pH do efluente encontrados nesta pesquisa (6,8 a 8,4) foram semelhantes aos obtidos por Ferraz Jr (2013) cujo pH médio foi 8,5 e Ribas (2006), com pH entre 6,7 a 8,5, indicando que em todas as pesquisas citadas, esse parâmetro esteve dentro da faixa considerada adequada para digestão anaeróbia.

Durante a Fase 2, com a suplementação de cobalto, foi possível observar uma crescente remoção da DQO solúvel em relação a última etapa da Fase 1, atingindo o valor máximo de 100% durante a suplementação de $5 \text{ mgCo}^{2+} \text{ l}^{-1}$. No entanto, o valor médio observado na Fase 2 foi de $90,4\pm 5,3\%$, o que representa 22,4% de aumento da eficiência de remoção da DQO em relação a última etapa da Fase 1. A suplementação contínua e crescente de cobalto promoveu rapidamente uma melhora do processo de biodigestão da vinhaça, reiterando que foi apontado por Feroso (2008) a respeito do reforço sobre a atividade metanogênica do lodo. Entretanto, o simples aumento na remoção de DQO, no caso deste trabalho, ainda não pode ser utilizado como parâmetro de medida a respeito da atividade

metanogênica. De qualquer forma, é evidente que o processo anaeróbio beneficiou-se desta suplementação, como apontado por outros autores a respeito do favorecimento da acetogênese e metanogênese na presença de cobalto (FLORÊNCIO et al., 1993, 1994; PAULO et al., 2001, 2002 e 2003). O pH médio efluente nesta Fase esteve ligeiramente superior a Fase 1, $8,1 \pm 0,2$.

Na Fase 3, com a supressão da suplementação de cobalto, a conversão de DQO decaiu 5,4% em relação à Fase 2 para valores médios de $85,6 \pm 3,6\%$. Entretanto, estes valores estiveram 15,9% acima em relação aos valores de remoção finais atingidos na Fase 1. Acredita-se que parte do cobalto utilizado na suplementação durante a Fase 2 possa ter permanecido no reator e, dessa maneira, os efeitos provocados pelo mesmo mantiveram-se mesmo com a sua reatirada da corrente de alimentação. Na Fase 3, não houve alteração significativa do valor do pH efluente, cujo valor médio foi de $8,0 \pm 0,1$.

5.3 ALCALINIDADE E ÁCIDOS VOLÁTEIS

A Figura 7 apresenta a variação temporal da alcalinidade parcial e alcalinidade total e ácidos voláteis ao longo do período experimental do reator termofílico de leito estruturado submetido a um TDH de 24 h.

Em relação ao consumo de alcalinidade e produção de ácidos voláteis, observou-se que o sistema se estabilizou a partir da aplicação da carga orgânica de $10 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, na Fase 1, pois a partir desta, a alcalinidade total produzida foi o suficiente para neutralizar os ácidos voláteis formados. Quanto a alcalinidade parcial, nota-se que um aumento progressivo nos valores afluentes pois a mesma representa o bicarbonato adicionado ao afluente, que cresceu proporcionalmente a COV aplicada.

Ao longo da Fase 2, a alcalinidade total e os ácidos voláteis apresentaram valores médios de $701,3 \pm 202,3 \text{ mgCaCO}_3 \text{ l}^{-1}$ e $506,6 \pm 201,4 \text{ mgHAc l}^{-1}$, respectivamente, sendo grandes indicadores do aumento da eficiência do sistema na conversão anaeróbia da vinhaça com suplementação de cobalto. A redução na concentração de ácidos voláteis após a suplementação de cobalto concordam com

Paulo et al. (2003) que sugerem que a depleção de cobalto pode levar ao acúmulo de ácidos intermediários por inibição da acetogênese.

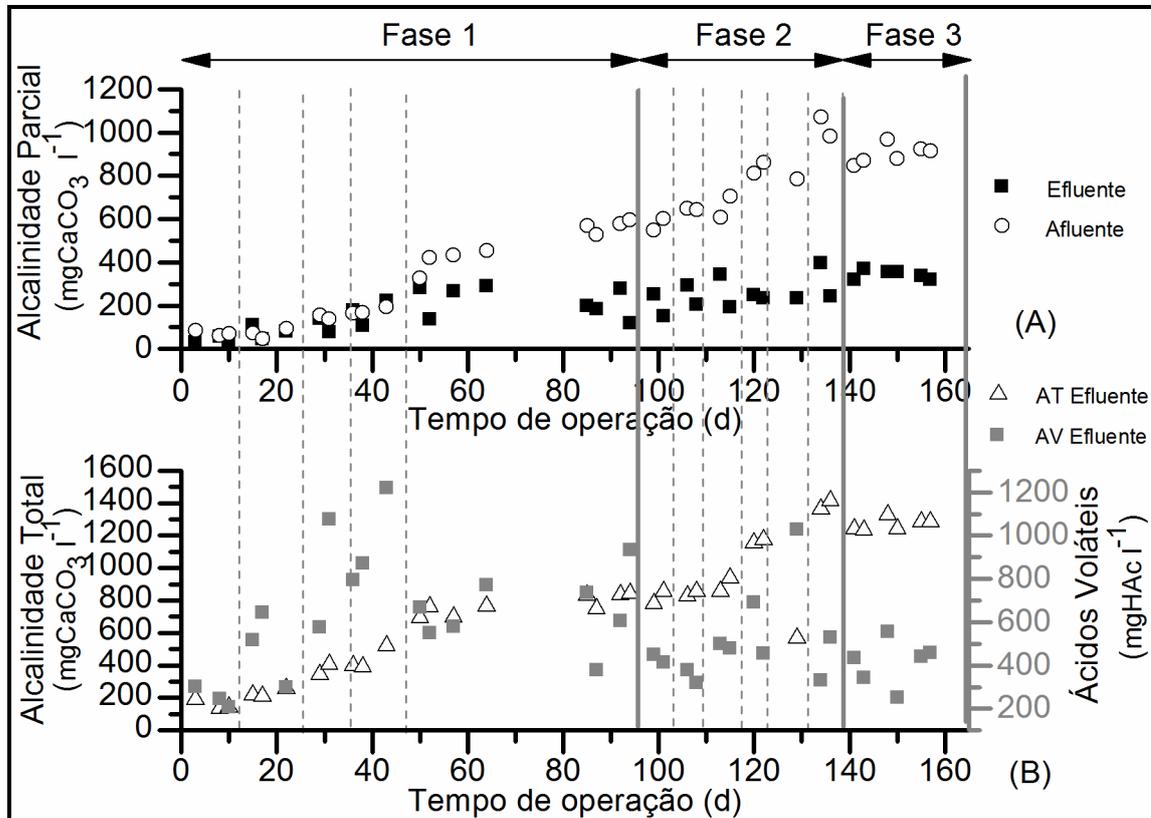


Figura 7 - Variação temporal da alcalinidade parcial (A) e alcalinidade total e ácidos voláteis (B) ao longo do período experimental do reator termofílico de leito estruturado submetido a um TDH de 24 h.

Fonte: Da autora.

Os valores de alcalinidade parcial e de ácidos voláteis, na Fase 3, apresentaram respectivamente os valores médios de $900 \pm 43,2$ mgCaCO₃ l⁻¹ e $413,69 \pm 104,4$ mgHAc l⁻¹.

A Tabela 5 apresenta os valores médios do Fator AI/AP durante todo o período experimental do reator termofílico de leito estruturado submetido a um TDH de 24 h. De acordo com Ripley et al. (1986), valores de AI/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia e, portanto, podem ser indicativos da sensibilidade do sistema a mudanças operacionais.

Tabela 4 - Valores médios do fator AI/AP durante o período experimental.

	COVa (gDQO l ⁻¹ d ⁻¹)	Co ²⁺ (mg l ⁻¹)	Afluente	Efluente
Fase 1	2	-	1,1	1,2
	4	-	1,2	2,4
	6	-	1,1	1,5
	8	-	1,1	1,5
	10	-	1,1	0,6
Fase 2	10	1	1,2	0,4
	10	2	1,0	0,3
	10	3	0,9	0,4
	10	4	1,3	0,4
	10	5	1,4	0,3
	10	6	1,2	0,4
Fase 3	10	-	1,1	0,4

Fonte: Da autora.

Durante a Fase 1, o fator AI/AP apresentou os valores de 1,2 no início e 0,6 ao final da operação, demonstrando que houve a adaptação gradativa da biomassa ao efluente. O fator, na Fase 2, apresentou valores entre 0,3 e 0,4, mostrando ótima estabilidade do sistema com o acréscimo de cobalto, refletido, principalmente, pelo aumento na alcalinidade parcial e redução no acúmulo de ácidos voláteis. Na Fase 3, os valores estiveram em 0,4, o que representou a manutenção do sistema mesmo com a supressão de cobalto na alimentação.

5.4 BIOGÁS E RENDIMENTO DE METANO

A Figura 8 apresenta a variação temporal da COVa, vazão de biogás, composição do biogás e produção volumétrica de metano durante o período experimental do reator termofílico de leito estruturado. Até o 39º dia de operação não foi possível realizar a medição da vazão do biogás devido a um vazamento que foi identificado nesse dia.

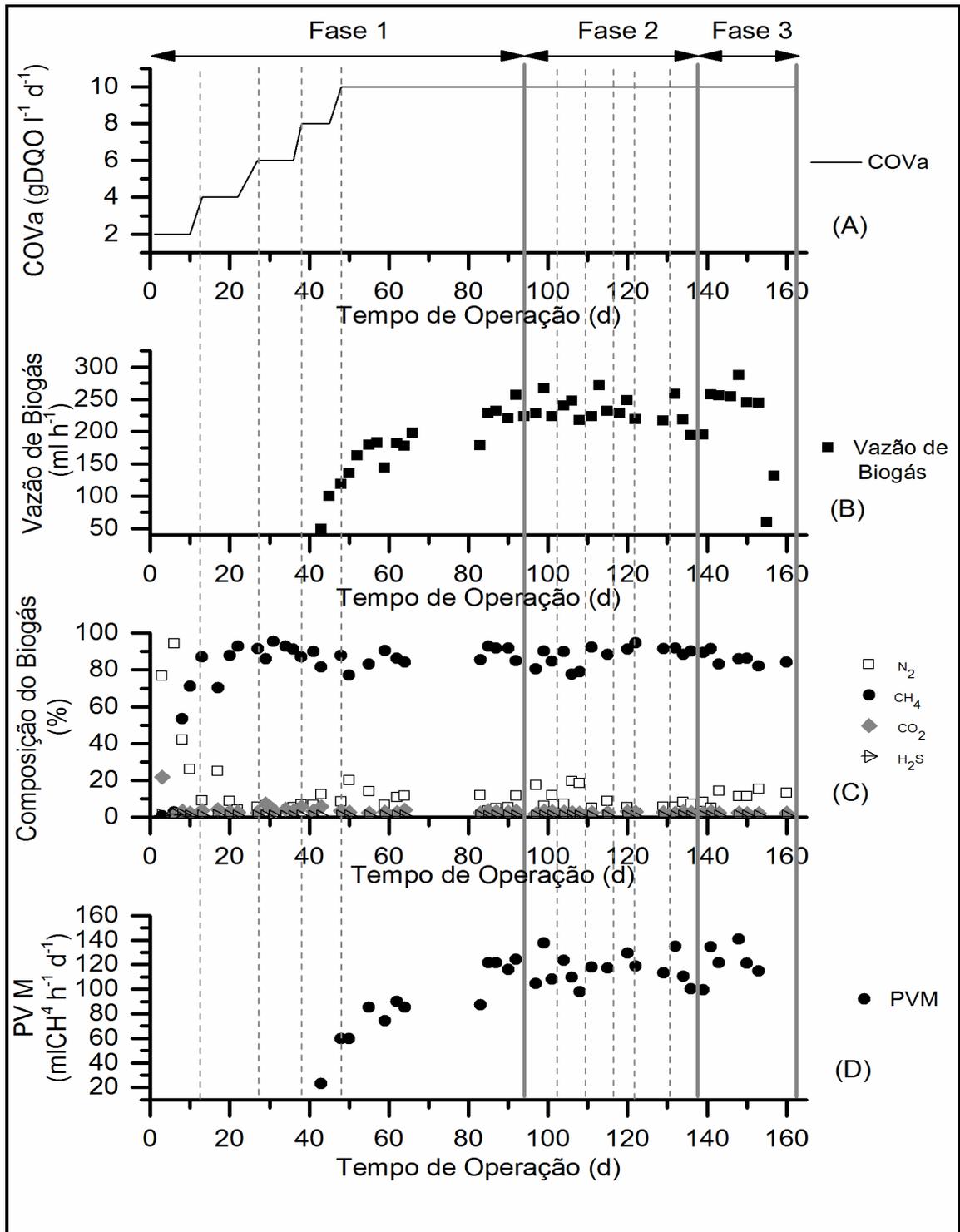


Figura 8 - Variação temporal da COVa (A), Vazão de biogás (B), Composição do Biogás (C) e produção volumétrica de metano (D) ao longo do período experimental do reator termofílico de leito estruturado submetido a um TDH de 24 h.

Fonte: Da autora.

A Tabela 6 apresenta os valores médios da concentração carga orgânica volumétrica removida, vazão do biogás e porcentagem de nitrogênio, metano,

dióxido de carbono e gás sulfídrico presente no biogás ao longo do período experimental.

Tabela 5 - Valores médios da concentração carga orgânica volumétrica removida, vazão do biogás e porcentagem de nitrogênio, metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico presente no biogás ao longo do período experimental.

Co ²⁺ (mg l ⁻¹)	COVa (gDQO l ⁻¹ d ⁻¹)	COVr	Qbiogás (ml h ⁻¹)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	H ₂ S %
	2	0,8±0,4		59,8±31,2	32±35,7	7,1±9,8	1,0±0,5
	4	1,8±0,3		11,7±6,6	84,5±7,2	3,5±0,5	0,3±0,1
	6	3,1±0,2		4,1±2,4	91,4±3,4	4,3±1,8	0,2±0,0
	8	3,9±0,1	89,3±36,1	8,6±3,3	86,2±4,3	5,0±1,4	0,2±0,0
	10	6,5±1,3	190,6±35,0	9,9±4,8	86,4±4,7	2,9±0,5	0,3±0,0
1	10	7,8±0,3	239,3±23,8	11,8±7,9	85,4±6,9	2,6±1,1	0,3±0,1
2	10	8,2±0,5	234,9±15,6	12,6±6,2	84,0±6,2	2,9±0,3	0,2±0,1
3	10	8,6±0,4	242,3±25,7	11,7±9,5	85,5±9,5	2,5±0,1	0,3±0,1
4	10	8,5±0,4	238,4±13,5	8,7±0,0	88,5±0,0	2,6±0,0	0,2±0,0
5	10	9,4±0,1	231,2±22,9	3,8±2,2	93,0±2,4	3,0±0,1	0,2±0,0
6	10	8,9±0,7	202,4±13,8	6,5±1,4	90,6±1,8	2,7±0,4	0,2±0,0
	10	8,2±0,6	251,2±21,4	10,7±3,6	86,6±3,4	2,4±0,3	0,3±0,1

Fonte: Da autora.

Durante a Fase 1, houve o aumento da vazão de biogás com o aumento da COVa no sistema, indicando que a estratégia de partida foi viável para o sistema metanogênico. Nesta Fase, verifica-se que o metano é o gás predominante no biogás, com valores expressivos acima de 85%, que confirmam o estabelecimento do sistema metanogênico pleno. Destaca-se que ao final da Fase 1, a produção volumétrica de biogás atingiu 190,6±35,0 ml h⁻¹. A forma de partida do reator permitiu o estabelecimento de condições operacionais que apresentaram forte influência na produção de metano, pois a mesma apresentou produção contínua e crescente durante todo o período experimental. Altos valores foram observados desde a segunda etapa da Fase 1 (COVa de 4gDQO l⁻¹ d⁻¹), pois na primeira etapa (COVa de 2gDQO l⁻¹ d⁻¹) a biomassa estava tendo o primeiro contato com o efluente, verificando-se baixa produção de metano.

Na Fase 2, percebe-se que a suplementação de cobalto promoveu um aumento instantâneo da produção volumétrica de biogás, para um valor médio de 231,0±22 ml h⁻¹, o que reflete um aumento de 17,6% em comparação a vazão de biogás no final da Fase 1. A presença de cobalto aumentou a quantidade de biogás produzida, porém teve pouco efeito sobre o percentual de metano no biogás, sendo

que apenas nas concentrações de 5 e 6 $\text{mgCo}^{2+} \text{ l}^{-1}$, percebe-se ligeiro aumento na fração de metano para $93,0 \pm 2,4\%$ e $90,6 \pm 1,8\%$, respectivamente. O incremento na produção de metano foi de 7,7% (com $5 \text{ mgCo}^{2+} \text{ l}^{-1}$) em relação a última etapa da Fase 1. Também foi possível observar que neste momento a concentração de nitrogênio foi a menor de todo o processo, apresentando o valor médio de $3,8 \pm 2,2\%$. Assim, pode-se inferir que a presença de cobalto neste sistema metanogênico foi responsável por aumentar a quantidade de matéria orgânica convertida a metano, entretanto, menor influência foi destacada quanto a mudanças na qualidade (ou frações) do biogás produzido.

Durante a Fase 3 observou-se, ainda, ligeiro aumento da vazão de biogás em 8,8% e 30,2% em comparação com as Fases 2 e 1, respectivamente, provavelmente devido a presença de cobalto residual no lodo do reator. Também foi observado um decréscimo na remoção da DQO solúvel em relação a Fase 2, porém o acúmulo de ácidos intermediários formados durante a degradação da vinhaça diminuiu, refletindo no aumento da produção de biogás. No entanto, não houve aumento da porcentagem de metano no biogás, e sim de N_2 , que apresentou o valor médio de $10,7 \pm 3,6\%$ na Fase 3.

Além disso, durante todo o período experimental, foram observados apenas traços de H_2S , indicando que a rota metanogênica foi beneficiada com o tipo de inoculação aplicada no reator.

A Figura 9 apresenta a COV_r em função da COV_a e produção volumétrica de metano em função da COV removida ao longo do período experimental do reator termofílico de leito estruturado.

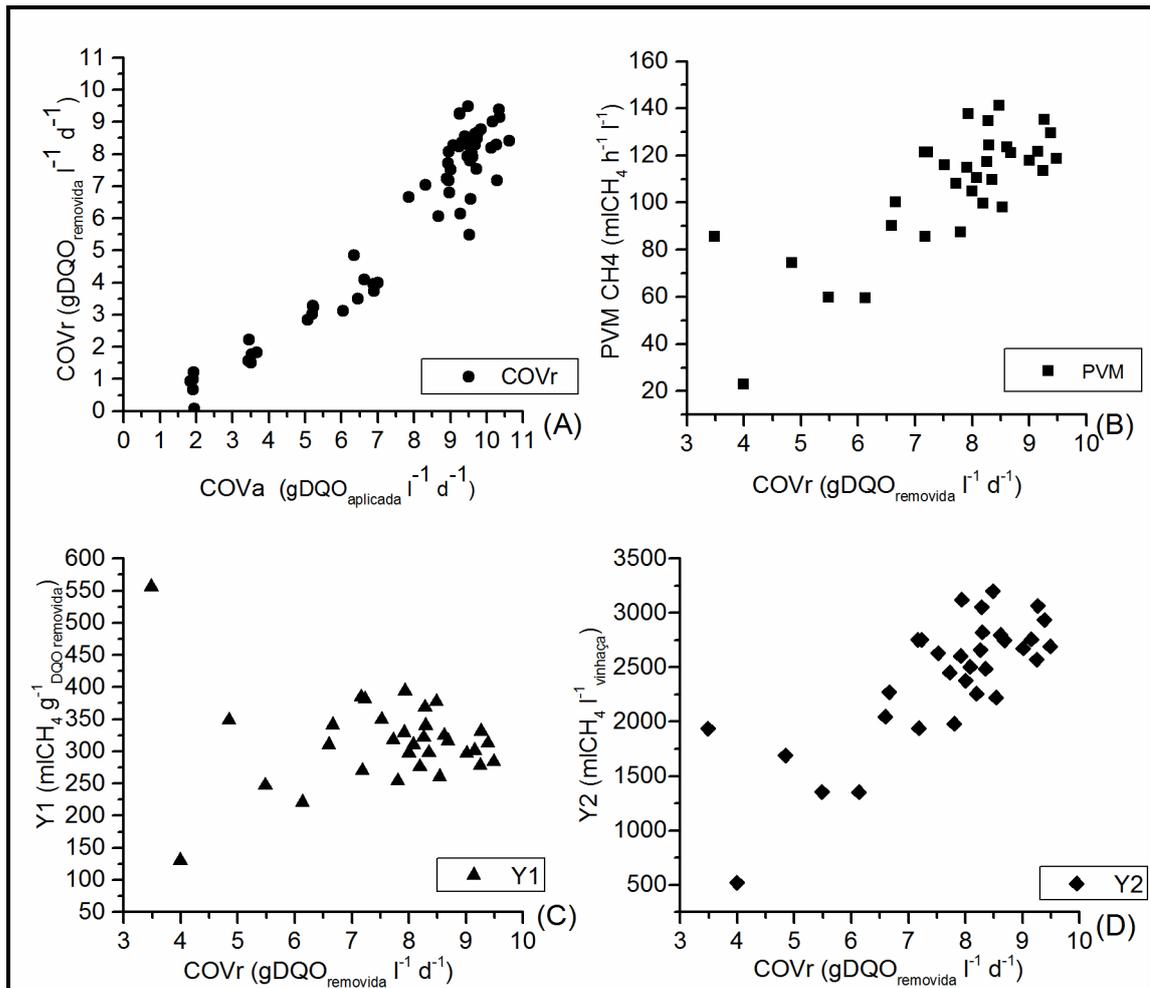


Figura 9 - COV removida versus COVa (A), produção volumétrica de metano versus COVr (B), rendimento de metano por DQO removida versus COVr (C) e rendimento de metano por litro de vinhaça a ser tratada versus COVr (D) ao longo do período experimental do reator termofílico de leito estruturado submetido a um TDH de 24 h.

Fonte: Da autora.

A resposta do sistema na remoção de matéria orgânica foi linear como pode ser observado por meio da Figura 9 (A). O aumento da COVa refletiu em aumento direto da COVr, não se detectando nenhuma instabilidade do sistema metanogênico. Comportamento semelhante ocorreu com a produção volumétrica de metano (PVM) que também respondeu de forma linear ao aumento da COVa (Figura 9B). A resposta da COVr tem impacto direto sobre a produção de biogás no sistema, desde que não ocorra acúmulo de ácidos voláteis, situação não observada ao longo da operação. Entretanto, analisando-se o rendimento de metano em relação a COVr (Figura 9C), este sofreu pouca influência tanto do aumento da carga orgânica como da presença de cobalto, mostrando ligeira estabilidade nos valores ao longo de toda a operação. Por outro lado, ao considerar o rendimento de metano por litro de

vinhaça (Figura (C)), nota-se uma resposta linear do incremento do rendimento em função da COVr.

A Tabela 7 apresenta os valores médios da COVr, do rendimento de metano em relação a DQO removida e ao volume de vinhaça tratada, da biodegradabilidade da vinhaça e da potência que poderia ser gerada através do metano produzido.

Tabela 6 - Valores médios de rendimento de metano, biodegradabilidade e potência do metano.

Co²⁺ (mg l ⁻¹)	COVa (g DQO l ⁻¹ d ⁻¹)	COVr (g DQO l ⁻¹ d ⁻¹)	PVM (mlCH ₄ h ⁻¹ l ⁻¹)	Y₁ CH₄ (mlCH ₄ g ⁻¹ DQOr)	Y₂ CH₄ (mlCH ₄ l ⁻¹ vinhaça)	Potência (W l ⁻¹ vinhaça)
	8	3,9±0,1	22,9±0,0	130,3±0,0	520,4±0,0	1757,9±0,0
	10	6,5±1,3	94,1±24,2	329,8±96,7	2136,2±548,4	2643,6±687,9
1	10	7,8±0,3	121,2±23,2	345,3±68,2	2749,5±526,2	3265,5±383,8
2	10	8,2±0,5	113,7±8,4	313,3±13,93	2579,1±191,0	3475,2±338,4
3	10	8,6±0,4	107,9±14,7	278,4±25,81	2447,9±320,0	3694,2±315,5
4	10	8,5±0,4	117,2±0,0	321,7±0,0	2658,5±0,0	3278,8±0,0
5	10	9,4±0,1	124,0±7,6	298,3±20,6	2814,0±172,2	3614,5±49,7
6	10	8,9±0,7	119,6±13,5	306,2±26,6	2713,5±305,9	3464,4±221,5
	10	8,2±0,6	118,9±15,7	329,8±36,1	2698,5±357,2	3314,8±440,2

Fonte: Da autora.

Considerando-se o rendimento teórico máximo de metano por grama de DQO removida (348,7 mlCH₄ g⁻¹DQO), percebe-se que a suplementação de 1 mgCo²⁺ l⁻¹ na Fase 2 promoveu um aumento no rendimento de metano (345,3 mlCH₄ g⁻¹DQO removida) próximo ao valor máximo teórico. Este valor fica cerca de 5% maior do que o rendimento obtido ao final da Fase 1. Entretanto, o erro embutido nessa análise é bastante representativo (entre 10-30%), o que dificulta afirmar o real efeito da suplementação de cobalto sobre o rendimento. Durante toda a Fase 2, inclusive, ocorre significativa variação neste rendimento para valores até menores do que aqueles obtidos ao final da Fase 1. Ressalta-se que o maior efeito do cobalto pode ser visto sobre a produção de biogás, porém não sobre o aumento na fração de metano do biogás gerado. Esse efeito deve-se ao aumento da COV removida promovida pela suplementação de cobalto, cujo incremento chegou a 44% quando a suplementação de 5 mgCo²⁺ l⁻¹ foi aplicada.

A conversão de cada litro de vinhaça tratada em metano (Y₂ CH₄) apresentou valor máximo durante a suplementação de 5 mgCo²⁺ l⁻¹, reflexo da maior remoção de COV observada.

A produção média de energia teve um aumento de $31,0 \pm 6,5\%$ (Fase2) e $25,4\%$ (Fase 3), em relação a última etapa da Fase 1 (COVa de $10 \text{ gDQO l}^{-1} \text{ d}^{-1}$).

5.5 ENSAIO HIDRODINÂMICO

A análise do comportamento hidrodinâmico no reator termofílico de leito estruturado foi realizado ao final da operação com a finalidade de avaliar parâmetros relacionados ao tipo de escoamento e determinar o tempo de detenção hidráulica real aplicado no sistema. A Figura 10 (A) apresenta a curva-resposta ao estímulo degrau no reator. Com o auxílio do programa OriginPro 9.0[®], os dados foram normalizados pelo ajuste sigmoidal de *Boltzmann* e foi possível traçar a curva E, conforme Figura 10 (B).

Por meio da análise da curva E, foi possível verificar que o ensaio hidrodinâmico do reator de leito estruturado, utilizando espuma de poliuretano, apresentou uma curva delgada e com boa aparência, o que caracteriza um escoamento razoavelmente bom, sem canais preferenciais e regiões mortas (Levenspiel, 2000).

O valor do TDH médio foi de 23,6 h, muito próximo do TDH teórico de 24 h, confirmando o acerto dos parâmetros experimentais como vazão aplicada e volume útil do reator e a inexistência de zonas mortas ou caminhos preferenciais do reator.

De acordo com Levenspiel (2000), quanto menor o valor da razão de D/uL (dispersão), mais o regime de escoamento do reator aproxima-se de um pistonado ideal e quando essa razão tende ao infinito, o reator aproxima-se de um reator com escoamento em mistura completa. A dispersão do reator em estudo exibiu o valor de 0,04, o caracterizando como mais próximo do escoamento pistonado, porém possui um afastamento deste comportamento por apresentar o D/uL maior que 0,01, fato atribuído possivelmente a mistura proporcionada pela produção de biogás.

O elevado valor de N apresentado no reator em estudo indicou que o padrão de escoamento se aproximou mais ao pistonado (Levenspiel, 2000), se caracterizando por ter o desempenho de 13 reatores de mistura completa em série.

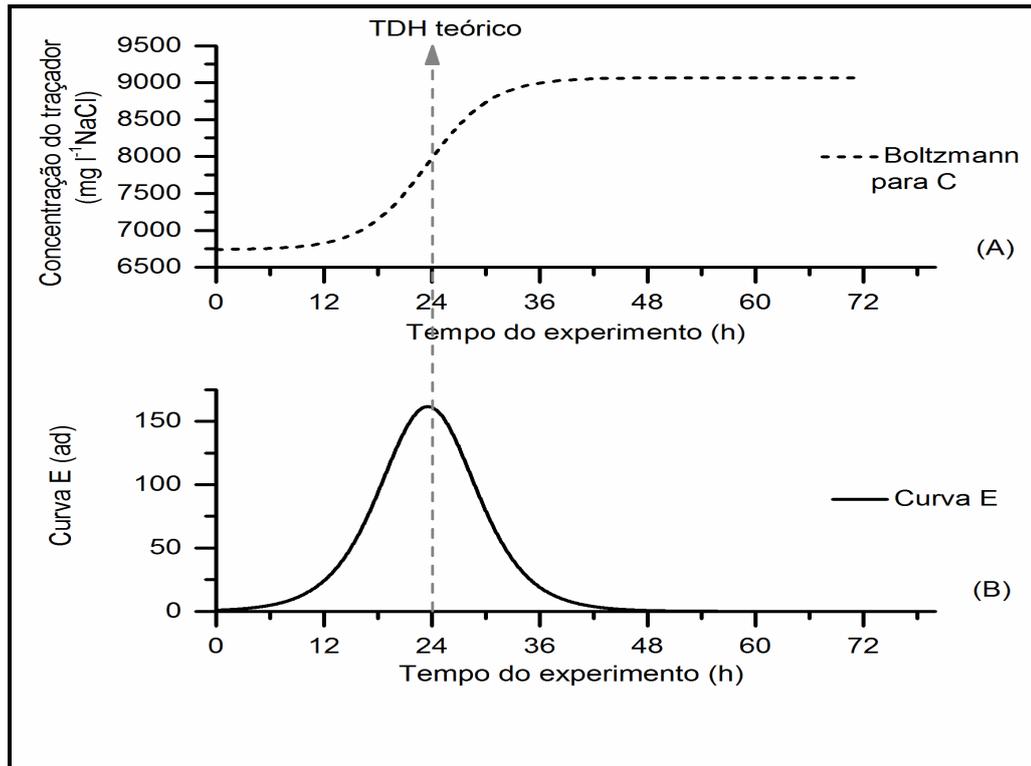


Figura 10 - Resposta ao estímulo degrau Curva C (A), Curva E (B) em reator anaeróbio de leito estruturado, utilizando espuma de poliuretano, e escoamento ascendente.

Fonte: Da autora.

Desta forma, pelo baixo número de dispersão obtido e elevado número de reatores de mistura em série, a utilização do modelo de reator tubular ideal (plug-flow) é uma boa aproximação para esse reator.

5.6 ANÁLISE DOS PERFIS ESPACIAIS E PARÂMETROS CINÉTICOS

Foram realizados perfis espaciais ao final das fases operacionais 1 e 3, com determinação do pH, alcalinidade, ácidos e DQO, para verificar a possibilidade de haver cobalto residual na biomassa.

A Figura 11 apresenta a variação espacial da DQO, porcentagem de remoção de DQO, pH, alcalinidade total e ácidos voláteis ao longo do reator de leito estruturado.

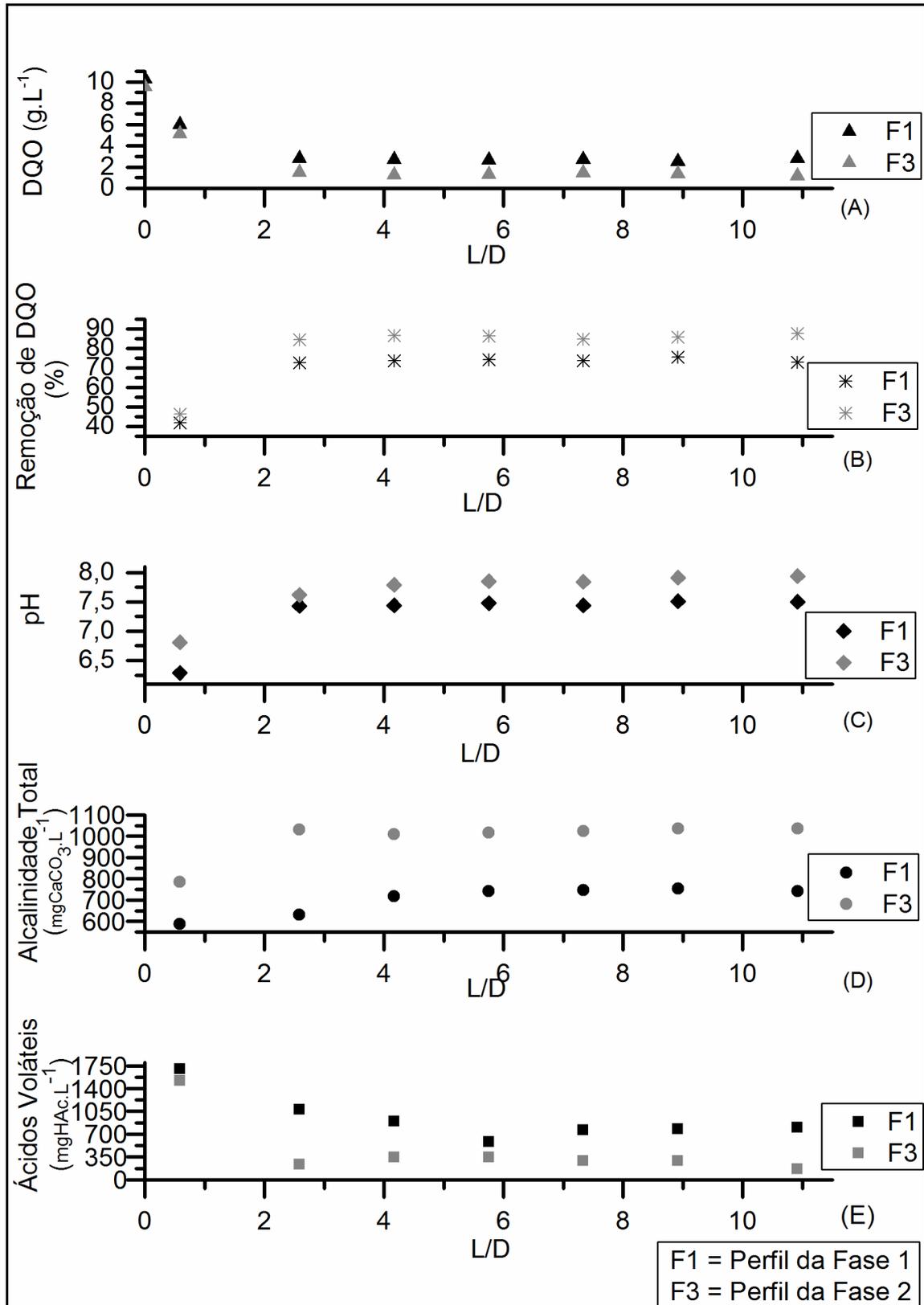


Figura 11 - Variação espacial da DQO solúvel (A), da porcentagem de remoção de DQO (B), pH (C), alcalinidade total (D) e ácidos voláteis (E) ao longo do reator de leito estruturado.

Fonte: Da autora.

Durante o perfil da Fase 1, o reator apresentou eficiência de remoção de DQO de 72,9% e contínuo aumento do pH, de 6,3 a 7,5, ao longo do leito do reator, resultado do consumo da acidez gerada durante a degradação da vinhaça.

No perfil da Fase 3, houve um aumento de 20,1% na remoção de DQO em relação ao perfil da Fase 1, com valor total de 88,0% e pH final de 7,9.

A conversão de matéria orgânica foi aumentando gradativamente ao longo do reator e apresentou valor máximo de 76,0% com o L/D de 8,92 na Fase 1 e 88,0% de remoção de DQO com o L/D de 10,92 na Fase 3.

A alcalinidade total produzida pelo meio foi o suficiente para tamponar o reator na posição espacial de L/D acima de 7,33 na Fase 1 e acima de 10,92 na Fase 3.

A Tabela 8 apresenta a relação entre a alcalinidade intermediária e a alcalinidade parcial do perfil do reator termofílico de leito estruturado da Fase 1 e 3.

Tabela 7 - Fator AI/AP das Fases 1 e 3 ao longo do reator

Fator AI/AP		
L/D	Fase 1	Fase 3
0,58	2,0	1,7
2,58	0,7	0,4
4,17	0,6	0,4
5,75	0,6	0,4
7,33	0,6	0,3
8,92	0,6	0,3
10,92	0,7	0,3

Fonte: Da autora.

Logo no início do reator, a relação AI/AO ainda é bastante elevada, porém decresce ao longo do comprimento, estabilizando-se entre 0,6-0,7 na Fase 1 e 0,3 na Fase 3.

Foram realizados estudos cinéticos como forma de analisar o desempenho do reator na remoção de DQO da vinhaça.

Para estudar a cinética do escoamento no reator estruturado de leito fixo, foi utilizado o modelo de N reatores de mistura completa em série (Levenspiel, 2000).

A Tabela 9 apresenta as constantes cinéticas aparentes de degradação da matéria orgânica (K_1) para a vinhaça e as concentrações de substrato, o que refletiram na produção de metano e remoção de DQO.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato inicial ($C_{inicial}$) e do substrato final (C_f).

	$C_{inicial}$ (gDQO l ⁻¹)	C_f (gDQO l ⁻¹)	K_1 (h ⁻¹)
Fase 1	10,29	2,79	0,0580
Fase 3	9,54	1,19	0,0955

Fonte: Da autora.

As constantes cinéticas aparentes de primeira ordem para remoção de DQO (K_1) do perfil da Fase 1 e da Fase 3 apresentaram os valores de 0,0580 h⁻¹ e 0,0955 h⁻¹, respectivamente, representando um aumento significativo de 65,7% na velocidade de reação, provando que havia cobalto residual no lodo após a supressão da suplementação de cobalto. O rendimento de metano ($Y_{1\ CH_4}$) durante a Fase 3 foi equivalente ao da Fase 1, no entanto, a COV removida do sistema na Fase 3 foi maior do que a da Fase 1, sendo respectivamente 6,5±1,3 e 8,2±0,6 g DQOr l⁻¹ d⁻¹.

A matéria orgânica residual também foi distinta nos dois perfis avaliados, sendo 2,79 g l⁻¹ ao final do perfil da Fase 1 e 1,19 g l⁻¹ ao final do perfil da Fase 3. A queda na DQO residual foi de 57%, devido, principalmente, a maior taxa de DQO removida observada após a suplementação com cobalto. A adição deste micronutriente mostrou-se efetiva no aumento da eficiência do processo de remoção de DQO. A busca de estratégias de melhora da eficiência do processo anaeróbio, neste caso, é vantajosa visto que a vinhaça é considerada um resíduo de difícil degradação e possui alta carga orgânica. Entretanto, faz-se necessário uma avaliação mais detalhada dos requisitos mínimos de cobalto que possam refletir na melhora da eficiência do sistema anaeróbio para tratamento de vinhaça. Principalmente, ao se considerar o uso da torta de filtro na codigestão como fonte de cobalto. A torta de filtro apresenta uma concentração média de cobalto de 1,4 ppm (1,4 mg kg⁻¹) (PG CANA). Assim, seriam necessários 0,7 kg de torta de filtro para se conseguir a mesma concentração de 1 mg l⁻¹ de Co²⁺ por litro de vinhaça a ser tratada.

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo geral e os objetivos específicos inicialmente propostos para este trabalho, foi possível avaliar a eficiência de remoção de DQO e produção de metano em um reator de leito estruturado alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar, conclui-se que:

- a) A estratégia de partida com aumento gradativo da carga orgânica volumétrica aplicada foi bem sucedida, pois se observou um o aumento progressivo da carga orgânica volumétrica removida, da produção de biogás e consequentemente da porcentagem de metano no biogás.
- b) A suplementação de cobalto, na forma de CoCl_2 , afeta positivamente o tratamento anaeróbico termofílico da vinhaça, sendo que a concentração de 5 mg l^{-1} de Co^{2+} resultou nos melhores resultados relativos a remoção de DQO, produção volumétrica de biogás e fração de metano no biogás.
- c) A supressão do cobalto sensibilizou ligeiramente o reator de leito estruturado e com queda valor do rendimento de DQO removida a valores semelhantes a ultima etapa da Fase 1, porém com manutenção da produção volumétrica de biogás e fração de metano.
- d) A constante cinética aparente de primeira ordem para remoção de DQO (K_1) apresentou um aumento de 64,7% da Fase 3 em relação a Fase 1, sendo outro indicativo de que havia cobalto residual presente no lodo após a referente a suplementação de cobalto realizada na Fase 2, demonstrando ser efeito positivo da suplementação de cobalto sobre a cinética do processo anaeróbico.
- e) As vantagens da suplementação de cobalto poderiam estimular a codigestão da vinhaça e torta de filtro de forma a promover a melhora da atividade microbiana metanogênica.

REFERÊNCIAS

_____. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria do Meio Ambiente, Brasília - DF, 2011.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução N° 357 de 17 de março de 2005**, capítulo IV, Art. 34. Brasília - DF, 2005.

ALVES, M. M. S. **Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo**. 1998. 353f. Tese (Doutorado em Engenharia Biológica e Química) - Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 1998.

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R.; ALÉM SOBRINHO, P.; CHERNICHARO, C. A. L.; NOUR, E. A. Filtros Anaeróbios. In: CAMPOS J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999a, p. 139-154.

ANDRADE NETO, C. O.; PEREIRA, M. G.; SANTOS, H. R.; MELO, H. N. S. Filtros anaeróbios de fluxo descendente afogados, com diferentes enchimentos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, 1999b, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1999b. p. 27-36.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21st ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA. 2012.

ARAUJO Jr., M. M.; ZAIAT, M. An upflow fixed-bed anaerobic-aerobic reactor for removal of organic matter and nitrogen from L-lysine plant wastewater. **Canadian Journal of Civil Engineering**, Canadá, v. 36, n. 6, p. 1085-1094, 2009.

BASILIKO N, YAVITT, JB. **Influence of Ni, Co, Fe, and Na additions on methane production in Sphagnum-dominated northern American peatlands**. **Biogeochemistry** (Dordrecht) 52, p.133–153, 2001.

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**. v. 45, n. 10, p. 65–73, 2002.

BECKER U., PEIFFER S. Heavy-metal ion complexation by particulate matter in the leachate of solid waste: a multi-method approach. **J Contam Hydrol**. n. 24, p. 313–344, 1997.

BHATTACHARYA SK, UBEROI V, MADURA RL, HAGHIGHI PMR. Effect of cobalt on methanogenesis. **Environ Technol**. v. 16, n. 3, p. 271–278, 1995.

BRAGA, M.C.B. **Estudo da eficiência dos processos bioquímicos em um reator anaeróbio de leito fluidizado automatizado**. 1989. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1989.

CABELLO, P. E.; SCOGNAMIGLIO, F. P.; TERÁN, F. J. C. **Tratamento de Vinhaça em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado**. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 6, n. 1, p. 321-338, jan/abr 2009.

CALLANDER, I. J.; BARFORD, J. P. Precipitation, Chelation, and the Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion. I. Methodology. **Biotechnol Bioeng.**, v. 25, n. 8, p.1947–1957, 1983a.

CALLANDER, I. J.; BARFORD, J. P. Precipitation, Chelation, and the Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion. II. Applications. **Biotechnol Bioeng.**, v. 25, n. 8, p. 1959–1972, 1983b.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo** – Coletânea de artigos técnicos. São Carlos: ABES, v.1, p. 210-231, 2000.

CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR. Biomass power generation: sugarcane bagasse and trash. Disponível em: <<http://www.ctcanavieira.com.br>>. Acesso em: 26 mai 2015.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios: princípios de tratamento biológico de águas residuárias**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 2007.

COHEN, A.; BREURE, A.M.; VAN ANDEL, J.G.; VAN DEURSEN, A. Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose - I Maximum COD-turnover rate during continuous operation. **Water Research**, v. 14, p. 1439-1448, 1980.

CONTRERA, R. C.; ZAIAT, M.; SCHALCH, V. Tratamento Biológico de Lixiviados de aterros sanitários Utilizando Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF). **Minerva**, v. 2, n. 1 , p. 65-74, 2007.

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, p. 16, 2006.

COSTA, J. W. N. **Estratégia Operacional para maximizar a produção de metano em reatores UASB tendo como substrato o vinhoto**. 2012. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

CRUZ R. L.; RIGHTO A. M.; NOGUEIRA, M. A. Experimental Investigation of Soil and Ground Water Impacts Caused by Vinasse Disposal. **Water Science Technology**, v. 24, n. 11, p. 77–85. 1991.

DAMIANO, E. S. G. **Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

DEUBLEIN, D.; STAINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources**. 2ed, Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p. 550, 2012.

DIAZ, M.J.; MADEJÓN, E.; LÓPEZ, F.; LÓPEZ, R.; CABRERA, F. Optimization of the rate vinasse/grape marc for co-composting process. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 10, p. 1143-1150, 2002.

FANG, C.; BOE, K; ANDELIDAKI, I. Anaerobic co-digestion of by-products from sugar production with cow manure. **Water Research**, v. 45, p. 3473–3480, 2011b.

FANG, C.; BOE, K; ANDELIDAKI, I. Anaerobic co-digestion of desugared molasses with cow manure; focusing on sodium and potassium inhibition. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1005-1011, 2011a.

FATHEPURE BZ. Factors affecting the methanogenic activity of *Methanotrix soehngeni*. **Appl Environ Microbiol**, v. 53, n. 12, p. 2978–2982, 1987.

FERMOSO, F. G. Supplementation of cobalt to UASB reactors by pulse dosing: CoCl₂ versus COEDTA₂- pulses. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 12, p. 111–119, 2008.

FERMOSO, F. G.; BARTACEK, J.; JANSEN, S.; LENS, P. N. L. Metal Supplementation to UASB Bioreactors: From Cell-Metal Interactions to Full-Scale Application. **Sci. Total Environ**, v. 407, n. 12, p. 3652–3667, 2009.

FERRAZ Jr., A. D. N. **Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo**. 2013. 162f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

FITZGIBBON, F.; SINGH, D.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. The effect of phenolic acids and molasses spent wash concentration on distillery wastewater remediation by fungi. **Process. Biochemical**, v. 33, n. 8, p. 799-803, 1998.

FLORENCIO L, JENICEK P, FIELD JA, LETTINGA G. Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol. **J Ferment Bioeng**. v. 75, p. 368–374, 1993.

LIMA, D. M. F., ZAIAT, M. The influence of the degree of back-mixing on hydrogen production in an anaerobic fixed-bed reactor, **International journal of hydrogen energy**, v. 37, p. 9630-9635, 2012.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A. C.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 29-52.

GONZALEZ-GIL G, KLEEREBEZEM R, LETTINGA G. Assessment of metabolic properties and kinetic parameters of methanogenic sludge by online methane production rate measurements. **Appl Microbiol Biotechnol**. v. 58, n. 2, p. 248–254, 2002.

GONZALEZ-GIL G, KLEEREBEZEM R, LETTINGA G. Effects of nickel and cobalt on kinetics of methanol conversion by methanogenic sludge as assessed by on-line CH₄ monitoring. **Appl Environ Microbiol**, v. 65, n. 4, p. 1789–1793, 1999.

GURGEL, M. N. A. **Tecnologia para aproveitamento de resíduos da agroindústria sucroalcooleira como biofertilizante organomineral**. 2012. 114f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de engenharia Agrícola, Campinas, 2012.

HENZE, M.; HARREMÕES, P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactos - a literature review. **Water. Science and Technology**, v. 15, n.1, p. 1-101, 1983.

HOBAN DJ, VAN DEN BERG L. Effect of iron on conversion of acetic acid to methane during methanogenic fermentations. **J Appl Bacteriol**, v. 47, n. 1, p. 153-159, 1979.

INSTITUTO SADIA DE SUSTENTABILIDADE, 2006. Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:RU1IA79_Rik:sadia.infoinv.est.com.br/modulos/doc.asp%3Farquivo%3D01884060.WFL%26doc%3Ddfp220.doc%26language%3Dptb+&cd=2&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: 10 mai 2015.

JARRELL, K. F.; KALMOKOFF, M. L. Nutritional Requirements of the Methanogenic Archaeobacteria. **Can. J. Microbiol.**, v. 34, p. 557–576, 1988.

JARVIS A, NORDBERG A, KARLSVIK T, MATHISEN B, SVENSSON BH. Improvement of a grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt. **Biomass Bioenergy**. v. 12, n. 6, p. 453–460, 1997.

JENKINSON, H. J.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Biofilms a here to stay. **Trends in Microbiology**, v. 9, n. 1, p. 9-10, 2001.

KATO, M.T., REBAC, S. and LETTINGA, G. Anaerobic treatment of low-strength brewery wastewater in expanded granular sludge bed reactors. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 76, n. 1, p. 15-31, 1999.

KIDA K, SHIGEMATSU T, KIJIMA J, NUMAGUCHI M, MOCHINAGA Y, ABE N, MORIMURA S. Influence of Ni²⁺ and Co²⁺ on methanogenic activity and the amounts of coenzymes involved in methanogenesis. **J Biosci Bioeng**, v. 91, n. 6,, p. 590– 595, 2001.

KOESNANDAR, NISHIO N, NAGAI S. Effects of trace metal ions on the growth, homoacetogenesis and corrinoid production by *Clostridium thermoaceticum*. **J Ferment Bioeng**, v. 71, p. 181–185, 1991.

KRZYCKI J, ZEIKUS JG. Quantification of corrinoids in methanogenic bacteria. **Curr Microbiol**, v. 3, p. 243–245, 1980.

LAPAGLIA C, HARTZELL PL. Stress-induced production of biofilm in the hyperthermophile *Archaeoglobus fulgidus*. **Appl Environ Microbiol**, v. 63, n. 8, p. 3158– 3163, 1997.

LETTINGA, G. Anaerobic treatment of very low strength and cold industrial and domestic wastewaters. In: VINHAS, M.; SOUBERS, M.; BORZACCONI, L.; MUXI, L. TALLER Y SEMINÁRIO LATINO AMERICANO - TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE

ÁGUAS TERIDUALES, 3, 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo, Uruguay. p. 155-168, 1994.

LETTINGA, G. Psychrophilic anaerobic treatment of low strength wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 39, n. 5, p. 203-210, 1999.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000.

MADRID L.; DÍAZ-BARRIENTOS, E. Release of metals from homogenous soil columns by wastewater from an agricultural industry. **Environ Pollution**, v. 101, p.43–8, 1998.

MINISTÉRIO DO INTERIOR. Portaria/GM nº 323, de 29 de novembro de 1978. Disponível em:< <http://faolex.fao.org/docs/pdf/bra14330.pdf> >. Acesso em: 15 mai 2015.

MOCHINAGA KK, ABE Y, MORIMURA S. Influence of Ni²⁺ and Co²⁺ on activity of microorganisms related to methane fermentation. **Proc 8th Int Conf Anaerob Digest**, Sendai, Japan. p 27–30, 1997.

MOCKAITIS, G.; FRIEDL, G. F.; RODRIGUES, J. S. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Influence of feed time and sulfate load on the organic and sulfate removal in an ASBR. **Bioresource Technology**, v.101, n.17, p. 6642-6650, 2010.

MORAES B. S., JUNQUEIRA T. L., PAVANELLO J.; CAVALETTO O., MANTELATTO P., BONOMI A.; ZAIAT M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, p. 825–835, 2014.

MOURA, R. B. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de esgoto sanitário em reator de leito estruturado submetido à aeração intermitente e recirculação do efluente**. 2014. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Escolha de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

MURRAY, W. D., and VAN DEN BERG, L., "Effects of Nickel, Cobalt, and Molybdenum on Performance of Methanogenic Fixed-Film Reactors," **Applied and Environmental Microbiology**, v. 42, n. 3, p. 502, 1981.

NIES DH. Microbial heavy-metal resistance. **Appl Microbiol Biotechnol**. v. 51, p. 730– 750, 1999.

ODJEN, J. Hydrogen – The fuel of the future? **Physcs today**, v. 55, n. 4, p. 69-75, 2002.

OLESZKIEWICS, J. A.; SHARMA, V. K. (1990) Stimulation and Inhibition of Anaerobic Processes by Heavy Metals - A Review. **Biol. Waste**, v. 31, n. 1, p. 45–67.

PANT, D; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2321–2334, 2007.

- PAULO P. L., JIANG B, REBEC S, HULSHOFF-POL L, LETTINGA G. Thermophilic anaerobic digestion of methanol in UASB reactor. **Water Sci Technol**, v. 44, p. 129–136, 2001.
- PAULO P. L., JIANG B, ROEST K, VAN LIER JB, LETTINGA G. Start-up of a thermophilic methanol-fed UASB reactor: change in sludge characteristics. **Water Sci Technol**, v. 45, p. 145–150, 2002.
- PAULO P. L., JIANG BO, CYSNEIROSD. STAMS AJM.; LETTINGA G. EFFECT OF COBALT ON CONVERSION OF METHANOL. in **Wiley InterScience**, v. 111, p. 79–88, 2004.
- PAULO P. L., STAMS AJM, FIELD JA, DJIKEMA C, VAN LIER, JB, LETTINGA G. Pathways of methanol conversion in a thermophilic anaerobic (55°C) sludge consortium. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 63, p. 307– 314, 2003.
- PEIXOTO, G. **Sistema fermentativo de duas fases para a produção de hidrogênio e metano a partir de esgoto sanitário combinado com águas residuárias industriais**. 2012. 191f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- PEIXOTO, G.; PANJOLA FILHO, J. L. R.; AGNELLI, J. A. B.; BARBOSA, M.; ZAIAT, M. Hydrogen and Methane Production, Energy Recovery, and Organic Matter Removal from Effluents in a Two-Stage Fermentative Process. **Biochemistry and Biotechnology**, Totowa, v. 168, n. 3, p. 651-671, oct 2012.
- PEIXOTO, G.; SAAVEDRA, N.K.; VARESCHE, M.B.A.; ZAIAT, M. Hydrogen production from soft-drink wastewater in an upflow anaerobic packed-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 15, p. 8953-66, 2011.
- PEREIRA NETO, J.T. Tratamento, reciclagem e impacto ambiental de dejetos agrícolas. In: CONFERÊNCIA SOBRE AGRICULTURA E MEIO AMBIENTE NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISA EM MEIO AMBIENTE. 1992, Viçosa. **Resumos...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1992. p.61-75.
- PG CANA [2015?]. Disponível em: <<http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/ag524/Apostilas/PG-CANA%20-%20Residuos%20TORTA%20%20FILTRO%20Ver.17.pdf>>. Acesso em: 20 jun 2015.
- PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA 2005. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/PRINCIPAL/DOCUMENTOS/AGROENERGIA.PDF>>. Acesso em: 1 dez 2014.
- PRADO, R.M., CAIONE, G., CAMPOS, C.N.S. Filter Cake and Vinasse as Fertilizer Contributing to Conservation Agriculture. **Applied and Environmental Soil Science**, (Article ID 581984), v.1, 8f, 2013.
- PUGLIANO L. M., BARROS, V. G., DURA, R. M., OLIVEIRA, T. A. Produção de biogás a partir da vinhaça e melaço utilizando reatores UASB. **II Simpósio de**

Tecnologia Sucroenergética e de Biocombustíveis. Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal, v. 6, p. 49-53, 2014.

RAJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 135-156, 2000.

RAM M.S., SINGH L., SURYANARAYANA M.V.S., ALAM S.I. Effect of iron, nickel and cobalt on bacterial activity and dynamics during anaerobic oxidation of organic matter. **Water Air Soil Pollut.** v. 117, n. 1, p. 305-312, 2000.

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

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

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Principles and Applications. Environmental Biotechnology.** McGraw Hill, New York, 2001.

RODÍGUEZ, L.; VILLASEÑOR, J.; FERNÁNDEZ, F. J.; BUENDIA, i. M. Anaerobic co digestion of winery wastewater. **Water Sci. Technol.**, v. 56, n. 2, p. 49–54, 2007.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; REYES, O. CRUZ, M.; COLMENAREJO, M. F. Treatment of sewage water from tourist areas by anaerobic fixed bed reactor. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 13, p. 315-318, 1997.

SÁNCHEZ, E.; WEILAND, P.; TRAVIESO, L. Effect of the organic volumetric loading rate on soluble COD removal in downflow anaerobic fixed bed reactors. **Bioresource Technology**, v. 47, n. 2, p. 173-176, 1994.

SANTOS, P. **Guia técnico de biogás.** Portugal: Centro para a Conservação de Energia, 117f, 2000.

SCHERER P, LIPPERT H, WOLFF G. Composition of the major elements and trace elements of 10 methanogenic bacteria determined by inductively coupled plasma emission spectrometry. **Biol Trace Element.** v. 5, n. 3, p. 149-163, 1983.

SCHONHEIT, P., J. MOLL, AND R. K. THAUER. Nickel, cobalt, and molybdenum requirement for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. **Arch. Microbiol.** v. 123, n. 1, p. 105-107, 1979.

SGANZERLA, E. **Biodigestores: uma solução.** Porto Alegre: Agropecuária, 1983.

SINNGH RP, KUMAR S, OJHA CSP. Nutrient requirement for UASB process: a review. **Biochem Eng**, v. 3, n. 1, p. 33–54, 1999.

SIQUEIRA, L. M. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado.** 2008. 130f. Dissertação

(Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SOUZA, M. E, FUZARO, G, POLEGADO, A. R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. **Water Science & Technology**, v. 25, n. 7, p. 213–222, 1992.

SOUZA, S. N. M. et al. Viabilidade econômica de uso do biogás da bovinocultura para geração de eletricidade e irrigação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA., 35, 2006, João Pessoa. **Anais...** Jaboticabal: Associação Brasileira de Engenharia Agrícola, João Pessoa, 2006.

SPEECE R.E. Trace metals. In: Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Nashville, **Archae Press**. p. 221– 224. 1996.

SPEECE, R. E. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater Treatment. **Environ Sci. Technol.**, v. 17, p. 416A–427A, 1983.

SPEECE, R. E.; MCCARTY, P. L. Nutrient Requirements and Biological Solids Accumulation in Anaerobic Digestion. Adv. **Water Pollut**, v. 2, p. 305–322, 1964.

TAKASHIMA M, SPEECE R. E. Competition for essential trace metals, Fe and Ni, between acetate-utilising methanogens. **Proc 8th Int Conf Anaerobic Digest**, Sendai, Japan. p 95–98, 1997.

TAKASHIMA M, SPEECE R. E. Mineral Nutrient Requirements for High-Rate Methane Fermentation of Acetate at Low SRT. J. **Water Pollut. Control Fed.**, v. 61, p. 1645-1650, 1989.

TAKASHIMA M, SPEECE R. E. Mineral requirements for methane fermentation. **Crit Rev Env Control**, v. 19, p. 465-479, 1990.

TAKASHIMA, M., SHIMADA, K., SPEECE, R. E. Minimum Requirements for Trace Metals (Iron, Nickel, Cobalt, and Zinc) in Thermophilic and Mesophilic Methane Fermentation from Glucose. **Water Environment Research**, v. 83, n. 4, p. 339-346, 2011.

TAYLOR GT, PIRT SJ. Nutrition and factors limiting the growth of a methanogenic bacterium (*Methanobacterium thermoautotrophicum*). **Arch Microbiol**, v. 113, n. 1, p. 17–22, 1977.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos. Um manual para regiões de clima quente**. UFPb. Campina Grande, p. 232, 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)**, v. 1, n. 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. 2006. 88f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escolha de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

VIJAYALAKSHIMI, M. A.; COCHET, N. LEBEAULT, J. M. Physicochemical aspects of cell adsorption. In: TYAGI, R. D.; VEMBU, K. (ed). **Wastewater treatment by Immobilized Cells**. CRC Press, Boca Raton, Flórida. p.1-29, 1990.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3. Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), p. 211, 1996.

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

YOUNG, J. C. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 133-155, 1991.

ZANDVOORT, M. H.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; FERMOSE; F. G; LENS, P. N. L. Trace Metals in Anaerobic Granular Sludge Reactors: Bioavailability and Dosing Strategies. **Eng. Life Sci.**, v. 6, n. 3, p. 293–301, 2006.

ZENG, Y. F.; LIU, Z. L.; QIN, Z. Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2, p. 682-687, 2009.