

# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES DE ACIDIFICAÇÃO RÁPIDA USANDO CALCÁRIO COMO AGENTE TAMPONANTE

Mayara Leite Serejo'  
\*Felipe Arima Xavier Castro'  
Gabriel Ferreira Souza'  
Marc Árpád Boncz'  
Paula Loureiro Paulo'

### ANAEROBIC TREATMENT OF RAPIDLY ACIDIFYING WASTEWATERS USING LIMESTONE AS A BUFFER AGENT

Recibido el 8 de agosto de 2017; Aceptado el 23 de agosto de 2018

#### Abstract

*Agro-industrial effluents such as those produced by distilleries and beverage industries often contain high concentrations of carbohydrates. As a result, during, or even before anaerobic digestion (AD), these effluents can acidify rapidly, hindering methanogenesis and, consequently, biogas production. To avoid this problem, in many cases it is necessary to provide an exogenous source of alkalinity by buffering agents as in the case of present study, the limestone. Thus, to better understand the start-up of an anaerobic reactor treating rapidly acidifying wastewaters (RAWs), with limestone as alkalizing (corresponding to 15% of the reactor), batch experiments with and without recirculation were carried out, where the pH, the dissolution of limestone and the dynamics of acids, alkalinity and methane production during de AD of RAW were studied. The results showed that it is possible the application of limestone as buffer agent and the (temporary) addition of sodium bicarbonate can help to accelerate the anaerobic reactor start-up period. Theoretically, a time of  $10.5 \pm 0.5$  hours per COD concentration ( $\text{gCOD} \cdot \text{L}^{-1}$ ) was required to start the methanogenic activity, in addition it was necessary  $0.43 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gCOD}^{-1}$  to neutralize the organic acids. Finally, the use of recirculation accelerated by 3.6 times the partial alkalinity production, showing to be important to promote a good performance of the reactor.*

**Keywords:** beverage industries, dissolution of limestone, distillery, methanogenesis, sodium bicarbonate.

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.

\*Autor correspondente: Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Costa e Silva, S/N - Cidade Universitária, Campo Grande, Mato Grosso do Sul. 79070-900. Brasil.

Email: [arima.felipe@gmail.com](mailto:arima.felipe@gmail.com)

## Resumo

Efluentes agroindustriais, como os produzidos por destilarias e indústrias de bebidas, muitas vezes contêm altas concentrações de carboidratos. Como resultado, durante, ou mesmo antes da digestão anaeróbia (DA), esses efluentes podem acidificar rapidamente, impedindo a metanogênese e, conseqüentemente, a produção de biogás. Para evitar este problema, em vários casos é necessário proporcionar uma fonte de alcalinidade através de agentes tamponantes, como no caso do presente estudo, o calcário. Assim, para melhor compreender a partida de um reator anaeróbio tratando efluentes de acidificação rápida (EARs), com pedras de calcário como alcalinizante (correspondendo a 15% do reator), experimentos em batelada com e sem recirculação foram realizados, onde o pH, a dissolução do calcário e a dinâmica de produção de ácidos, alcalinidade e metano durante a DA de EARs foram estudados. Os resultados mostraram que é possível a aplicação das pedras de calcário como agente tamponante e que a adição (temporária) de bicarbonato de sódio pode ajudar a acelerar a o período de partida de reatores anaeróbios. Teoricamente, um tempo de  $10.5 \pm 0.5$  horas por concentração de DQO ( $\text{gDQO.L}^{-1}$ ) foi necessário para iniciar a atividade metanogênica, além de ser necessário cerca de  $0.43 \text{ gNaHCO}_3.\text{gDQO}^{-1}$  para neutralizar os ácidos orgânicos. Por fim, o uso da recirculação acelerou em 3.6 vezes a produção de alcalinidade parcial, mostrando-se importante para promover um bom desempenho do reator.

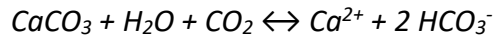
**Palavras chave:** bicarbonato de sódio, destilaria, dissolução de calcário, indústria de bebidas, metanogênese.

## Introdução

Atualmente, a agroindústria é um dos setores mais importantes na economia mundial onde, somente em 2016, foram obtidos cerca de 7.2 milhões de toneladas de produtos agroindustriais (FAO, 2016). Entretanto, muitas dessas indústrias produzem efluentes ricos em matéria orgânica que, embora de boa biodegradabilidade, devido ao elevado teor de carboidratos, ainda não foi estabelecida uma tecnologia eficiente para seu tratamento. Por sua vez, a disposição inadequada desses efluentes pode acarretar em alterações na composição físico-química dos solos e/ou contaminação do lençol freático (Fioretto, 2000; Silva *et al.* 2007). Uma alternativa de tratamento vantajosa é a digestão anaeróbia (DA), devido ao seu baixo custo operacional, economia devido à eliminação da aeração, baixa geração de lodo e a produção de metano contido no biogás, o qual pode ser utilizado como fonte de energia elétrica (Kleerebezem e van Loosdrecht, 2007; Méndez-Acosta *et al.*, 2013).

Contudo, durante a DA desses efluentes, ou até mesmo antes, os carboidratos podem ser rapidamente convertidos em ácidos orgânicos por bactérias fermentativas, diminuindo o pH e desestabilizando o desempenho dos reatores (Berg *et al.*, 2004). Por essa característica, esses efluentes são denominados de efluentes de acidificação rápida (EARs). Alguns exemplos de EARs são a vinhaça (resíduo de destilação do etanol), a manipueira (resíduo do processamento da mandioca) e os efluentes de indústrias produtoras de refrigerante. Nesse contexto, uma alternativa que permite a DA de EARs sem o risco de instabilidade do processo anaeróbio, é aumentar a alcalinidade do sistema através de agentes tamponantes. Uma opção de baixo custo é o calcário ou dolomitos, em comparação aos mais usuais (bicarbonato de sódio, hidróxidos, entre outros) (Ribas *et al.*, 2010; Magalhães Filho *et al.*, 2017). Quando o calcário entra em

contato com o EAR, liberam-se íons bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) após sua dissolução (Equação 1), o que está diretamente relacionado ao pH. A velocidade de dissolução, por sua vez, diminui com o aumento do pH e redução da pressão parcial de dióxido de carbono (Cravotta e Trahan, 1999; Kaufmann e Dreybrodt, 2007).



Equação (1)

Algumas publicações sobre o tratamento de EARs sugerem a separação das fases de digestão (van Lier *et al.*, 2001; Blonskaja *et al.*, 2003; Ribas e Cereda, 2003). Entretanto, buscando viabilizar um tratamento em reator contínuo monofásico, Braga (2010) utilizou um reator anaeróbio de fluxo vertical ascendente preenchido totalmente com pedras de calcário dolomítico, para tratar um substrato sintético de açúcares que simulava o tratamento de manipueira durante 859 dias. No estudo houve uma remoção média de 85% de demanda química de oxigênio (DQO) em um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 1.5 dias submetido a uma carga orgânica volumétrica (COV) de  $10.4 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Além disso, concluiu-se que é possível utilizar um tratamento monofásico contínuo sem que haja um controle rígido na correção de pH do efluente antes de ser tratado, em que a dissolução do calcário foi suficiente para manter o sistema de digestão anaeróbia em funcionamento pleno, diminuindo assim os custos do tratamento dos efluentes de acidificação rápida. Sereno Filho *et al.* (2013), em um estudo de caso, verificaram a eficiência do tratamento de efluentes da indústria de bebidas em um reator anaeróbio de circulação interna, e obtiveram remoções entre 85 e 91%, em um TDH mínimo de 2.56 horas.

Mais recentemente, Magalhães Filho *et al.* (2017) estudaram o tratamento da vinhaça em um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (ou *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* - UASB), em condição termofílica ( $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e com leito fixo de calcário, encontrando remoções de DQO acima de 99%, em uma COV de  $11.7 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Entretanto, para aprimorar a concepção de reatores anaeróbios monofásicos no tratamento de EARs usando calcário como agente tamponante, uma melhor compreensão da dissolução do calcário, do comportamento físico-químico do reator e do efeito da recirculação nestes parâmetros é necessária. De acordo com Nandy *et al.* (2002), a recirculação em reatores auxilia na neutralização do pH do efluente, diminuindo a adição externa de alcalinidade através da aplicação de produtos químicos. Além disso, a influência do bicarbonato de sódio na DA de EARs é importante para verificar se a alcalinidade fornecida pelo calcário é suficiente para tratar os efluentes.

Assim, os principais objetivos deste trabalho foram investigar a dissolução do calcário, a dinâmica de produção de metano, ácidos e alcalinidade e a influência da recirculação e adição de bicarbonato de sódio durante a DA de EARs em reatores anaeróbios operados em batelada.

## Metodologia

### Efluentes de acidificação rápida

Para os testes, dois tipos de EARs foram utilizados. Um EAR era proveniente de uma fábrica de refrigerantes, localizada em Campo Grande-MS, coletado na saída do tanque de equalização, antes da entrada no sistema de tratamento da indústria. O efluente apresentava temperatura ambiente de 25°C, pH de 5.7 e DQO bruta de 3.4 gDQO.L<sup>-1</sup>. O segundo EAR era proveniente de uma usina produtora de etanol e açúcar localizada em Sidrolândia-MS, a vinhaça, coletada na saída do tanque de destilação, no qual apresentava temperatura de aproximadamente 90°C, pH de 4.50 e DQO bruta de 27.2 gDQO.L<sup>-1</sup>. Após a coleta, os efluentes foram armazenados a -18±3°C até seu uso, e a diluição, quando necessária, foi realizada com água de torneira, sem ajuste de pH.

### Testes com recirculação

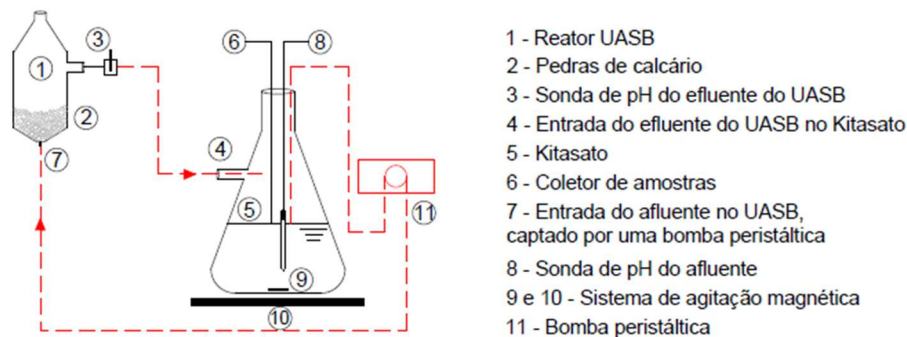
Com a finalidade de estudar a produção de ácidos graxos voláteis (AGVs) e alcalinidade parcial (AP) e total (AT), bem como a taxa de dissolução do calcário (TDC), durante o tratamento de EARs, foram realizados diferentes testes em batelada, com recirculação. Neste contexto, quatro condições foram testadas (duração de 10 a 28 dias), sumarizadas na Tabela 1. A recirculação foi empregada com o intuito de favorecer a dissolução do calcário pelo contato constante com o meio líquido. A biomassa anaeróbia, quando usada como inóculo, continha 0.089 gSVT.g<sub>lodo</sub><sup>-1</sup>, proveniente de um reator UASB de 40 L que tratava vinhaça em escala de bancada. A biomassa utilizada nos testes com efluente de fábrica de refrigerantes foi adaptada ao mesmo por 20 dias.

**Tabela 1.** Condições testadas em cada batelada: efluente de acidificação rápida (EAR) utilizado, demanda química de oxigênio (DQO) inicial, biomassa utilizada, quantidade de calcário e bicarbonato de sódio utilizados como agentes tamponantes.

Testes	Batelada	EAR	DQO (g.L <sup>-1</sup> )	Biomassa (g <sub>lodo</sub> )	Calcário (g)	Bicarbonato de sódio (gNaHCO <sub>3</sub> .gDQO <sup>-1</sup> )
Com Recirculação	A	Fábrica de refrigerantes	3.4	50	200	-
	B	Vinhaça diluída	13.3	50	200	-
	C	Vinhaça pura	27.2	50	200	-
	D	Vinhaça diluída	16.6	-	200	-
Sem Recirculação	E		13.5	10	-	-
	F		13.5	10	40	-
	G	Vinhaça diluída	13.5	10	40	0.3
	H		13.5	10	-	0.3
	I		13.5	10	-	0.6

O efluente (1000 mL) era recirculado a uma velocidade de fluxo de 1.0 L.h<sup>-1</sup> através de um sistema constituído por um Kitasato (820 mL de volume útil), conectado a um reator tipo UASB (300 mL de volume útil) através de uma bomba peristáltica com acionamento por motor de passo (DM

5900, Provitec, Brasil), conforme demonstra a Figura 1. O reator UASB foi preenchido com 200 g de pedras de calcário dolomítico (diâmetro entre 6.3 e 9.5 mm), de densidade de  $2.91 \text{ kg L}^{-1}$ , proveniente da região de Bonito-MS, ocupando cerca de 15% do volume útil do reator. O Kitasato foi equipado com agitação magnética para homogeneização do efluente e um ponto de amostragem para análises (mangueira com uma seringa na ponta para coleta). O pH foi medido *online*, através de sondas (DME-CV2, Digimed, Brasil), dentro do Kitasato e na saída do reator UASB, onde os dados foram captados e processados através do *software Guardian 1.2* (Boncz *et al.*, 2008). Todo o sistema foi mantido em condições anaeróbias a uma temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Os parâmetros físico-químicos como acidez total (titulometria), AGVs (espectrofotometria), cálcio (titulometria), DQO (titulometria) e pH foram monitorados de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 2012), enquanto que AP e AT foram obtidas de acordo com Ripley *et al.* (1986). A correlação entre os AGVs, AP, AT, cálcio, DQO e pH foi estudada a partir da matriz de correlação de Pearson (MCP) para cada condição e, com nível de significância de 5% ( $p < 0.05$ ), através do programa Action 2.6 (ESTATCAMP, São Carlos, Brasil).



**Figura 1.** Representação do sistema utilizado para os experimentos com recirculação (em vermelho).

### Testes sem recirculação

Os testes em batelada sem recirculação foram realizados para avaliar o efeito tampão do calcário na digestão anaeróbia da vinhaça, em comparação com a adição de bicarbonato de sódio, um dos agentes tamponantes mais usuais, seguindo a metodologia de testes de atividade metanogênica específica (AME) proposta por Aquino *et al.* (2007). Para este fim, foram utilizados frascos de 250 mL com 200 mL de vinhaça diluída a  $13.5 \text{ gDQO.L}^{-1}$  (pH de 4.63, após a diluição), deixando um *headspace* de aproximadamente 20% do volume do frasco. Os frascos foram incubados em condições anaeróbias, a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Após o fechamento das garrafas com tampas de borracha butílica e anéis metálicos, realizou-se a purga com mistura gasosa de 70%  $\text{N}_2$  e 30%  $\text{CO}_2$  de forma que fosse mantido um ambiente totalmente anaeróbio. A produção de metano foi medida pelo método de deslocamento de líquido (usando NaOH a 16%, para absorver  $\text{CO}_2$  gasoso produzido). A vinhaça, o calcário e o lodo utilizado foram os mesmos dos testes realizados com recirculação



do efluente, apresentando quantidades proporcionais. As condições testadas estão resumidas na Tabela 1. Os testes foram realizados em duplicata sem ajuste inicial de pH e os frascos foram homogeneizados manualmente uma vez por dia. Os parâmetros monitorados foram: AGVs, AP, AT, DQO e pH, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 2012).

## Resultados e discussão

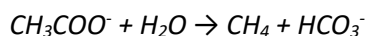
### Testes com recirculação

Comparando-se o pH medido nas quatro condições testadas nos ensaios com recirculação (Figura 2a), verificou-se que, independentemente do tipo de efluente, bem como a presença ou ausência de biomassa, o processo de digestão anaeróbia foi dividido em três fases: (1ª) uma fase de pH estável superior ao inicial, entretanto baixo (5.6-6.0), seguido por (2ª) uma fase de um aumento do pH até (3ª) um novo equilíbrio estabelecido. Observou-se ainda que, utilizando-se a biomassa (Batelada A, B e C), o pH final estabelecido apresentou valores próximos a 8.0, com a 2ª fase durando  $\approx 4$  dias, enquanto que sem a biomassa (D), o pH final foi de  $\approx 7.3$ , com a 2ª fase durando  $\approx 14$  dias. Quanto maior a DQO inicial estudada, maior foi o tempo para iniciar a 2ª fase, onde pode ser estimado que  $10.5 \pm 0.5$  hora foi o tempo necessário por concentração de DQO aplicada ( $\text{h.gDQO.L}^{-1}$ ), o que auxiliaria na partida de reatores anaeróbios que tratam EARs com calcário como agente tamponante.

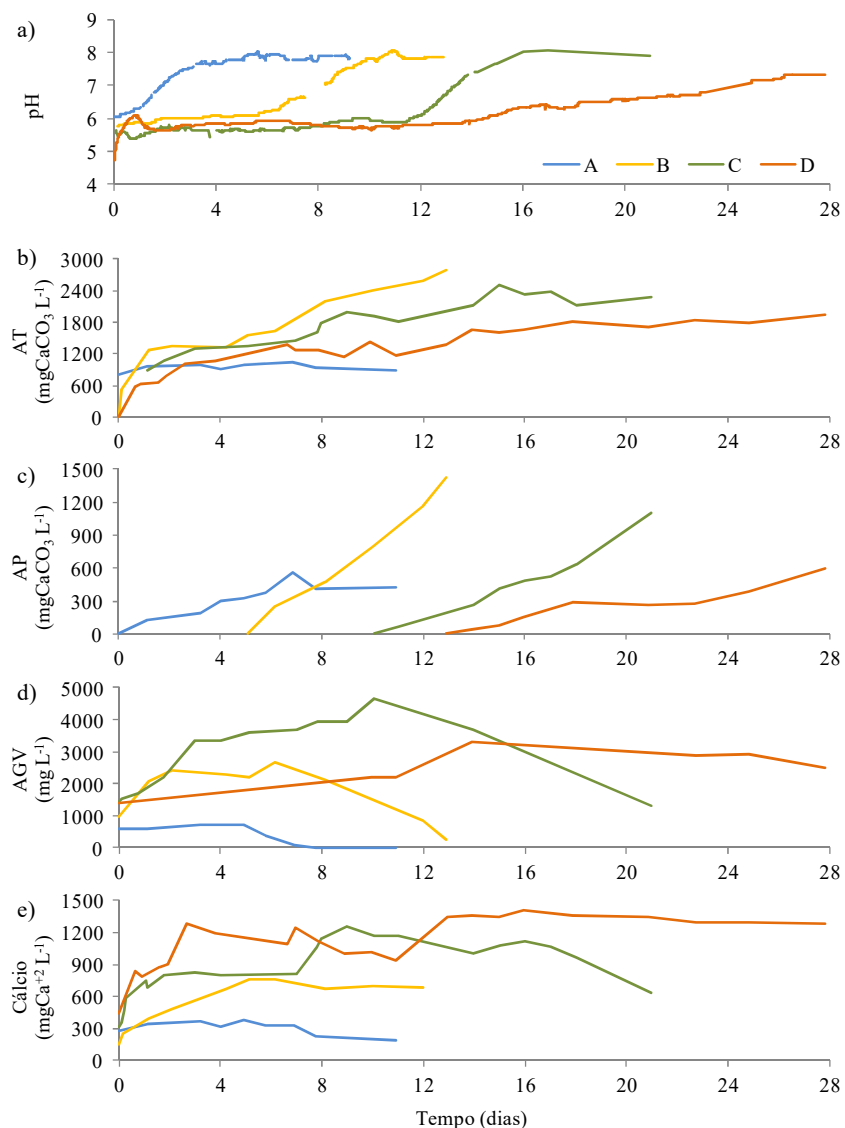
A AT aumentou após o início do experimento (Figura 2b), mas não pareceu afetar o processo. De outra forma, o aumento linear da AP (Figura 2c) iniciou-se juntamente com a redução dos AGVs (Figura 2d) no início da 2ª fase, o que permitiu a ocorrência da metanogênese principalmente nesta fase. De acordo com a MCP para cada condição, o pH está diretamente correlacionado à AT ( $0.78 < R < 0.94$ ;  $p < 0.05$ ) e AP ( $0.88 < R < 0.94$ ;  $p < 0.05$ ). Apesar da produção de quantidades significativas de AGVs, o pH nunca diminuiu na 1ª fase, o que indica que a dissolução de calcário em forma de  $\text{Ca}^{+2}$  (Figura 2e) não está relacionada ao pH, e sim, segundo a MCP, com os AGVs ( $0.66 < R < 0.89$ ;  $p < 0.05$ ) e AT ( $0.60 < R < 0.75$ ;  $p < 0.05$ ), independente do uso da biomassa. Nos experimentos conduzidos por Braga (2010), com um TDH de 1.9 dias e uma COV de  $7.7 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , verificou-se uma relação direta do cálcio produzido com a alcalinidade do sistema, experimento este conduzido com substrato sintético com características semelhantes a um EAR, em um reator vertical de fluxo ascendente.

Quando a biomassa estava presente (Batelada A, B e C), cerca de  $94 \pm 3 \text{ mgCa}^{+2}.\text{gDQO}^{-1}$  foram liberadas, enquanto que sem a biomassa, a liberação foi de cerca de  $146 \text{ mgCa}^{+2}.\text{gDQO}^{-1}$ . Isso foi devido ao fato de que, sem a biomassa, toda alcalinidade liberada origina-se da dissolução do calcário, enquanto que nos experimentos com biomassa, parte da alcalinidade é produto da conversão dos AGVs em metano (Equação 2), o que refletiu na menor dissolução do calcário para fornecer alcalinidade ao sistema. Além disso, com base na Equação 1, cerca de 0.235 e 0.365 g

calcário por grama de DQO podem ter sido consumidos, teoricamente, com e sem o uso de biomassa, respectivamente. O máximo de cálcio liberado nas Bateladas A, B, C e D foi de 0.39, 0.76, 1.26 e 1.41  $\text{gCa}^{+2} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente, inferior ao reportado por Ribas et al. (2010), de 2.22  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , ao tratar manipueira usando calcário como alcalinizante.



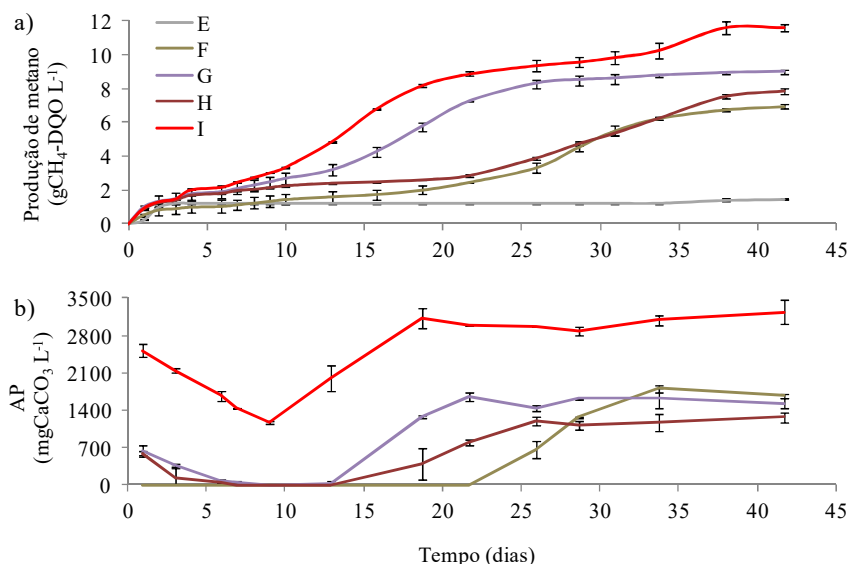
Equação (2)



**Figura 2.** Resultados de a) pH; b) alcalinidade total (AT); c) alcalinidade parcial (AP); d) ácidos graxos voláteis (AGV); e) cálcio dos testes realizados em batelada com recirculação. A- efluente de fábrica de refrigerantes, com 3.4  $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ , com biomassa anaeróbica; B e C- vinhaça com 13.3 e 27.3  $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente, com biomassa anaeróbica; D- vinhaça com 16.6  $\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$ , sem biomassa anaeróbica.

### Testes sem recirculação

Os resultados obtidos a partir dos testes de AME sem recirculação indicam que a combinação de calcário e bicarbonato (Batelada G) acelera a conversão de matéria orgânica em biogás (Figura 3a), em comparação com os testes nos quais foram usados apenas calcário (Batelada F) ou 0.3 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> de bicarbonato (Batelada H). Entretanto, uma concentração de bicarbonato inicial mais elevada (0.6 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) resultou em uma conversão ainda maior (Batelada I). Segundo Paixão (2000), a capacidade dos microrganismos metanogênicos em produzir CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> depende do tamponamento conferido pela alcalinidade parcial na presença de altas concentrações de ácidos voláteis. Além disso, a AP da batelada E (sem agente tamponante) se manteve em zero durante todo o experimento, enquanto que em F (somente calcário), houve detecção da AP após ≈22 dias (Figura 3b). As bateladas G e H iniciaram com uma AP de 794 e 747 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> (Tabela 2), respectivamente, chegando a zero nos dias iniciais. De outra forma, na batelada I foi observado um consumo linear de AP até o dia 9, podendo-se estimar que, para uma DQO inicial da vinhaça de 13.5 g.L<sup>-1</sup>, foram necessários ≈1488±21 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de AP para neutralizar os AGVs, quantidade muito superior à AP inicial das bateladas E, F, G e H. Neste caso, teoricamente, cerca de 0.43 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup> seria suficiente para tamponar o sistema durante o tratamento da vinhaça. Doll e Foresti (2010) obtiveram uma remoção de DQO de 79% ao tratar a vinhaça em um reator mesofílico operado em bateladas sequenciais, a uma COV de até 36.0 gDQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, usando 0.23 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>. Entretanto, para a adaptação da biomassa deste reator (50 dias), uma quantidade mais elevada de alcalinizante foi utilizada (1.2gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>).



**Figura 3.** Resultados de a) produção de metano; e b) alcalinidade parcial (AP) dos testes de atividade metanogênica realizados em 5 diferentes condições em bateladas com vinhaça sem recirculação. E- sem agente tamponante; F- 40g de calcário; G- 40g de calcário + 0.3 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>; H- 0.3 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>; I- 0.6 gNaHCO<sub>3</sub>.gDQO<sup>-1</sup>.



Na batelada I ( $0.6 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ),  $86 \pm 2\%$  da DQO foi convertida em  $\text{CH}_4$  (Tabela 2), enquanto que dentro do mesmo período (42 dias),  $11 \pm 0$ ,  $52 \pm 1$ ,  $67 \pm 1$  e  $58 \pm 1\%$  de DQO foram convertidos em metano, nas bateladas E, F, G e H, respectivamente. De acordo com a MCP, esta conversão está correlacionada ao bicarbonato de sódio adicionado ( $R=0.84$ ;  $p<0.05$ ) que refletiu na AP ( $R=0.96$ ;  $p<0.05$ ). Além disso, a quantidade de DQO convertida em  $\text{CH}_4$  e a máxima AME das bateladas F e G, indicam que, em geral, a capacidade de neutralização do calcário foi similar à utilização de  $0.3 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ . Entretanto, essa quantidade não foi suficiente para tamponar totalmente o processo de digestão anaeróbia da vinhaça. Neste sentido, em um reator de operação contínua, haverá a necessidade de suplementação de bicarbonato de sódio, principalmente durante a partida do reator. Considerando os resultados obtidos por Doll e Foresti (2010), onde se utilizou inicialmente  $1.2 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$  e, após várias fases de operação, a quantidade final de alcalinizante diminuiu para  $0.23 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{gDQO}^{-1}$ , pode-se concluir, então, que a adição de bicarbonato de sódio em reatores com calcário tenderia a cessar com o passar do tempo, o que diminui gastos operacionais. Desta forma, recomenda-se o estudar a influência da adição de bicarbonato de sódio no tratamento de EARs, bem como na produção de metano, em reatores com calcário operados continuamente.

**Tabela 2.** Resultado de alcalinidade parcial inicial e pH, DQO, conversão em metano e AME finais nos testes realizados sem recirculação.

Batelada	AP inicial ( $\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH final	Produção de $\text{CH}_4$ ( $\text{gCH}_4 \cdot \text{DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Conversão em $\text{CH}_4$ (%)	AME ( $\text{mgDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{gSVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
E	0	4.29	$1.4 \pm 0.1$	$11 \pm 0$	$0 \pm 0$
F	0	6.89	$7.0 \pm 0.1$	$52 \pm 1$	$330 \pm 5$
G	794	6.90	$9.0 \pm 0.1$	$67 \pm 1$	$573 \pm 6$
H	747	6.89	$7.8 \pm 0.1$	$58 \pm 1$	$319 \pm 4$
I	2663	7.41	$11.6 \pm 0.2$	$86 \pm 2$	$645 \pm 11$

Comparando-se os testes com condições similares, B e F, com e sem recirculação, respectivamente, pode-se observar que a produção de AP inicia-se em torno do 6º dia, com recirculação, enquanto que, sem recirculação, a produção de AP inicia-se no 22º dia. De acordo com Imai *et al.* (2001), a recirculação pode aumentar a capacidade dos reatores anaeróbios em tolerar altas cargas, além de utilizar a alcalinidade mais eficientemente. Neste sentido, a recirculação mostrou-se importante no tratamento da vinhaça.

Boncz *et al.* (2012) obtiveram resultados positivos ao digerir anaerobiamente a vinhaça, utilizando ureia como agente tamponante (DQO de  $16 \text{ gDQO} \cdot \text{L}^{-1}$  e dosagem variada de 0.22, 0.43 e  $0.86 \text{ gUreia} \cdot \text{gDQO}^{-1}$ ), entretanto com algumas precauções a serem tomadas, devido a possibilidade da amônia afetar a produção de metano. Assim, no trabalho foi sugerido cuidado com as dosagens

altas de ureia, podendo causar uma mudança brusca no pH do sistema (Boncz *et al.*, 2012). Entretanto, como resultado do presente trabalho observa-se que o uso do calcário não precisa de um monitoramento tão complexo, pois estando presente no meio, ele libera a alcalinidade de acordo com a necessidade do sistema, de forma mais lenta.

### Conclusões

A liberação de alcalinidade pelo calcário é lenta na finalidade de tamponar o sistema dentro de um reator anaeróbio. Quanto maior foi a DQO aplicada, mais tempo foi necessário para a liberação da alcalinidade parcial, cerca de  $\approx 11$  h.gDQO.L<sup>-1</sup>, resultando no aumento do pH. Assim, a partida de reatores monofásicos operados continuamente tratando vinhaça, utilizando calcário para tamponar o sistema, pode ser demorada. No entanto, a adição do bicarbonato de sódio ajuda a desencadear a atividade metanogênica, onde o mesmo pode ser dosado durante o período de partida, reduzindo-o gradativamente. Cuidados devem ser tomados ao diminuir a dosagem de bicarbonato ao longo do tempo, para a comunidade microbiana se adaptar e evitar o uso excessivo de bicarbonato. Para os experimentos com recirculação, a produção de alcalinidade parcial ocorreu 3.6 vezes mais rápido do que os experimentos sem recirculação. Assim, a recirculação torna-se importante, permitindo o desempenho adequado do reator. Por fim, o uso da biomassa anaeróbia no tratamento de EAR reduz o consumo de calcário em aproximadamente 1.6 vezes quando comparado sem o uso da biomassa.

### Referências bibliográficas

- APHA, AWWA, WEF. (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1496 pp.
- Aquino, S., Chernicharo, C.A.L., Foresti, E., Santos, M.L.F., Monteggia, L. (2007) Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **12**, 192.
- Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. (2004) *Bioquímica*, 5th ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1059 pp.
- Blonskaja, V., Menert, A., Vilu, R. (2003) Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste, *Advances in Environmental Research*, **7**(3), 671-678. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00038-2](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00038-2)
- Boncz, M.A., Bezerra, L.P., Ide C.N., Paulo, P.L. (2008) Optimisation of biogas production from anaerobic digestion of agro-industrial waste streams in Brazil, *Water Science and Technology*, **58**(8), 1659-1664. doi:10.2166/wst.2008.508
- Boncz, M.A., Formagini, E.L., Santos, L.S., Marques, R.D., Paulo, P.L. (2012) Application of urea dosing for alkalinity supply during anaerobic digestion of vinasse, *Water Science and Technology*, **66**(11), 2453-2460. doi:10.2166/wst.2012.476
- Braga, A.F.M. (2010) *Desenvolvimento de reator anaeróbio para tratamento de efluentes de rápida acidificação*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 53 pp.
- Cravotta III, C.A., Trahan, M.K. (1999) Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage, *Applied Geochemistry*, **14**(5), 581-606. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00066-3)
- Doll, M.M.R., Foresti E. (2010) Effect of the sodium bicarbonate in the treatment of vinasse in AnSBBR operated at 55 and 35 °C, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **15**, 275-282.
- FAO, Food and Agriculture Organization (2016) *FAOSTAT database*. Acesso em 20 de junho de 2018, disponível em: <http://www.fao.org/home/en/>

- Fioretto, R.A. (2001) Uso direto da manipeira em fertirrigação. In Cereda, M.P. (Eds.), *Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca*, Fundação Cargil, São Paulo, 67-79.
- Imai, T.; Ukita, M.; Sekine, M. (2001) A study on an improved circulation method in UASB reactor for high loading operation and effective use of its alkalinity, 9<sup>th</sup> *World Congress Anaerobic Digestion*, Antuérpia, Bélgica.
- Kaufmann, G., Dreybrodt, W. (2007) Calcite dissolution kinetics in the system  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  at high undersaturation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(6), 1398-1410.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.024>
- Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M.C.M. (2007) Mixed culture biotechnology for bioenergy production, *Current Opinion in Biotechnology*, **18**(3), 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.05.001>
- Magalhães Filho, F.J.C., Gregioa, L.G.F., Azevedo J.B. de, Paiva, A.S. de, Guilherme, D. de O., Cereda M.P. (2017) Fertilizer effect of UASB (55°C) effluent with limestone as fixed bed treating vinasse on development of *Brachiaria brizantha* cv. Xaraés. *Desalination and Water Treatment*. **91**. 240-244.
- Méndez-Acosta, H.O., Hernandez-Martinez, E., Jáuregui-Jáuregui, J.A., Alvarez-Ramirez, J., Puebla, H. (2013) Monitoring anaerobic sequential batch reactors via fractal analysis of pH time series, *Biotechnology and Bioengineering*, **110**(8), 2131-2139. doi:10.1002/bit.24680
- Nandy, T., Shastri, S., Kaul, S.N. (2002) Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery, *J. Environ. Manage.*, **65**, 25-38, doi:10.1006/jema.2001.0505
- Oliveira, K.R.F. (2007) *Processos ecotecnológicos no tratamento de efluentes líquidos de feccularia*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 97 pp.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy Jr., J.B., Young, L.Y., McCarty, P.L. (1979) Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Water Research*, **13**(6), 485-492. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90043-5)
- Paixão, M.A., Tavares, C.R., Bergamasco, R., Bonifácio, A.L., Costa, R.T. (2000) Anaerobic digestion from residue of industrial cassava industrialization with acidogenic and methanogenic physical separation phases, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **84-86**(1-9), 809-819. <https://doi.org/10.1385/ABAB:84-86:1-9:809>
- Ribas, M.M.F., Cereda, M.P. (2003) Stabilization of cassava wastewater during acidogenic phase in anaerobic reactor with sodium hydroxide (NaOH) and two sizes of dolomitic limestone, *Journal of Root Crops*, **29**(2), 4-9.
- Ribas, M.M.F., Cereda, M.P., Bôas R.L.V. (2010) Use of cassava wastewater treated anaerobically with alkaline agents as fertilizer for maize (*Zea mays* L.), *Brazilian Archives Biology and Technology*, **53**(1), 55-62. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132010000100007>
- Ripley, L.E.; Boyle, W.C.; Converse, J.C. (1986) Improved alkalimetric monitoring anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **58**, 406-411.
- Sereno Filho J.A., Santos, A.F. de M.S., Bahé, J.M.C. de F., Gobbi, C.N., Lins, G.A., Almeida, J.R. de (2013) Tratamento de efluentes da indústria de bebidas em reator anaeróbio de circulação interna (IC). *Revista Internacional de Ciências*. **3**(1).
- Silva, M.A.S., Griebeler, N.P., Borges, L.C. (2007) Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **11**(1), 108-114. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662007000100014>
- Van Lier, J.B., Van der Zee, F.P., Tan, N.C.G., Rebac, S., Kleerebezem, R. (2001) Advances in high rate anaerobic treatment: staging of reactor systems, *Water Science and Technology*, **44**(8), 15-25.