

Biodegradabilidade aeróbia e caracterização de efluentes de sistema UASB-lodos ativados alimentado com resíduos da produção de etanol de 1ª e 2ª geração

Aerobic biodegradability and characterization of effluents from anaerobic-aerobic treatment system fed with effluents from 1st and 2nd generation ethanol distillery

Paula Fontoura Procópio¹ , Oscar Fernando Herrera Adarme¹ , Sérgio Francisco de Aquino^{2*} 

RESUMO

Este estudo avaliou o tratamento combinado de vinhaça e hidrolisado hemicelulósico (HH) – efluentes gerados na produção de etanol de 1ª e 2ª geração - em um sistema anaeróbio-aeróbio. O sistema foi alimentado continuamente com vinhaça e HH em uma proporção de 75 - 25% (v/v) e consistiu em um reator anaeróbio de dois estágios (posteriormente operado como reator metanogênico de um único estágio), seguido de um sistema aeróbio de lodos ativados. Sob condições ótimas (TDH = 12h), o pós-tratamento aeróbio resultou em eficiência de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) de $62 \pm 9\%$, com eficiência global do sistema (anaeróbio + aeróbio) de $88 \pm 3\%$. Em relação à biodegradabilidade, o efluente do reator anaeróbio em dois estágios apresentou elevada recalcitrância, levando à necessidade de adição de glicose no início do processo para facilitar a adaptação dos microrganismos aeróbios ao efluente. Já com o reator anaeróbio em apenas um estágio, seu efluente tem maior concentração de ácidos graxos voláteis (AGVs), mais biodegradáveis, o que levou a um aumento na eficiência do pós-tratamento. A caracterização qualitativa mostrou que a maioria dos compostos identificados no afluente foi eficientemente removida pelos microrganismos aeróbios, restando apenas pequenas concentrações de ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), estigmasterol e compostos aromáticos no efluente final. O sistema de lodos ativados mostrou-se adequado para funcionar como pós-tratamento da codigestão anaeróbia de vinhaça e HH, sendo capaz de lidar com as flutuações na operação do sistema anaeróbio e fornecer um efluente final de qualidade estável.

Palavras-chave: vinhaça; hidrolisado hemicelulósico; digestão anaeróbia; cromatografia; espectrometria de massas; pós-tratamento.

ABSTRACT

This paper examines the co-treatment of vinasse and hemicelluloses hydrolysate (HH), both effluents generated during 1st and 2nd generation ethanol production, on an anaerobic-aerobic treatment system. The system was continuously fed with vinasse and HH on a 75 - 25% (v/v) proportion and consisted of a two-stage anaerobic reactor (which was later operated as a single-stage methanogenic reactor), followed by an activated sludge aerobic system. Under optimal conditions (HRT = 12h), the aerobic post-treatment achieved a COD removal efficiency of $62 \pm 9\%$, resulting in a global system efficiency (anaerobic + aerobic) of $88 \pm 3\%$. Regarding biodegradability, effluents from the two-stage anaerobic reactor presented high recalcitrance, requiring glucose addition at the beginning of operation to facilitate adaptation of aerobic microorganisms to the effluent. However, when operating as a single stage, the anaerobic effluent was rich in volatile fatty acids (VFAs), which are more biodegradable, leading to an increase in post-treatment efficiency. Most of the compounds identified on the qualitative analyses were efficiently removed by aerobic microorganisms, although small concentrations of long-chain fatty acids (LCFA), stigmasterol, and aromatics remained in the final effluent. Overall, activated sludge proved to be a suitable post-treatment for the co-digestion of vinasse and HH, ensuring stable effluent quality despite anaerobic treatment fluctuations.

Keywords: vinasse, hemicelluloses hydrolysate, anaerobic digestion, chromatography, mass spectrometry, post-treatment.

¹Universidade Estadual de Campinas - Campinas (SP), Brasil.

²Universidade Federal de Ouro Preto - Ouro Preto (MG), Brasil.

*Endereço para correspondência: Departamento de Química - Universidade Federal de Ouro Preto - Campus Morro do Cruzeiro. Ouro Preto, MG. CEP: 35400-000. e-mail: sergio@ufop.edu.br.

1. INTRODUÇÃO

O elevado crescimento populacional, o rápido desenvolvimento tecnológico e as mudanças climáticas são fatores que apresentam, como desafios comuns, o aumento das demandas por água e energia. O acesso à água tem sido dificultado não só em termos de quantidade, mas também de qualidade, uma vez que os corpos hídricos são os principais receptores de efluentes domésticos e industriais. Adicionalmente, com a crescente demanda por energias limpas, busca-se cada vez mais dissociar-se da dependência dos combustíveis fósseis. O uso de efluentes e resíduos como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, como o biogás e o etanol de segunda geração (2G), é uma estratégia que aborda simultaneamente esses dois problemas, ganhando destaque no cenário atual.

Considerando-se a elevada capacidade de produção de biomassa do Brasil, o país tem o potencial para liderar, no cenário internacional, a estratégia de descarbonização por meio de biorrefinarias. O etanol de cana-de-açúcar pode ser citado como principal exemplo desse tipo no Brasil, sendo uma indústria já consolidada e com a maior produção mundial de etanol a partir desse substrato (PARSAEE, KIANI e KARIMI, 2019). No entanto, ainda existem questões ambientais que precisam ser observadas, como, por exemplo, a destinação dos efluentes gerados no seu processo produtivo. O presente trabalho buscou investigar o tratamento biológico de dois desses efluentes, os quais possuem elevado teor de matéria orgânica de difícil degradação: a vinhaça, gerada no processo de destilação do etanol, e o hidrolisado hemicelulósico (HH), gerado no pré-tratamento hidrotérmico realizado com o bagaço de cana para viabilizar a produção de etanol lignocelulósico (2G).

A digestão anaeróbia mostra-se como uma boa alternativa para o tratamento desses efluentes, sendo capaz de remover a maior parte dessa carga orgânica, transformando-a em biogás. Diversos estudos têm investigado a degradação anaeróbia da vinhaça (EVANGELISTA *et al.*, 2019; FERRAZ JUNIOR *et al.*, 2016; MORAES *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2017), no entanto, são raros os estudos que avaliam o tratamento do HH (BAÊTA *et al.*, 2016; PASSOS *et al.*, 2016), o qual é relevante para aumentar a viabilidade da produção de etanol 2G. Adarme *et al.* (2019)

demonstraram a possibilidade de tratamento conjunto dos dois efluentes supracitados, por meio da codigestão. Contudo, o efluente anaeróbio gerado nesse processo ainda possui carga orgânica significativa, tornando importante um pós-tratamento que viabilize o descarte adequado desses efluentes no ambiente.

O pós-tratamento biológico aeróbio, como o de lodos ativados, é indicado, pois permite uma complementação das reações bioquímicas, resultando na degradação de compostos que, no geral, são dificilmente degradados em ambientes anaeróbios. Além disso, o sistema de lodos ativados é amplamente utilizado em escala real para o tratamento de efluentes industriais, uma vez que é um sistema robusto e capaz de lidar com alterações nas condições dos efluentes (TRAN *et al.*, 2022), problema que é comum no tratamento da vinhaça (MORAES *et al.*, 2015).

Indo além da eficiência e eficácia do pós-tratamento em lodos ativados, este trabalho busca discutir as diferentes características do efluente do sistema anaeróbio, que variam conforme sua configuração e forma de operação, e entender como essas características afetam o funcionamento do pós-tratamento aeróbio. Foram simuladas condições amplamente utilizadas na indústria e avaliada a eficiência do pós-tratamento dos pontos de vista quantitativo e qualitativo.

2. METODOLOGIA

Durante 7 meses, foi operado um sistema de tratamento em escala de bancada, composto por um digestor anaeróbio seguido de um sistema de lodos ativados (**Figura 1**). O sistema foi alimentado com uma mistura de vinhaça e hidrolisado hemicelulósico (75 – 25% em volume), conforme otimizado por Adarme *et al.* (2019), devidamente diluída para obter a Carga Orgânica Aplicada (COA) desejada. A vinhaça foi obtida diretamente em uma usina de produção de etanol 1G e mantida congelada até o uso. Já o hidrolisado foi produzido no próprio laboratório (LQTA-UFOP) a partir do pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana, de acordo com as condições otimizadas por Baêta *et al.* (2016).

A operação do sistema ocorreu em temperatura mesofílica e em três fases, nas quais foram variadas a configuração dos reatores e os parâmetros operacionais. Na Fase I,

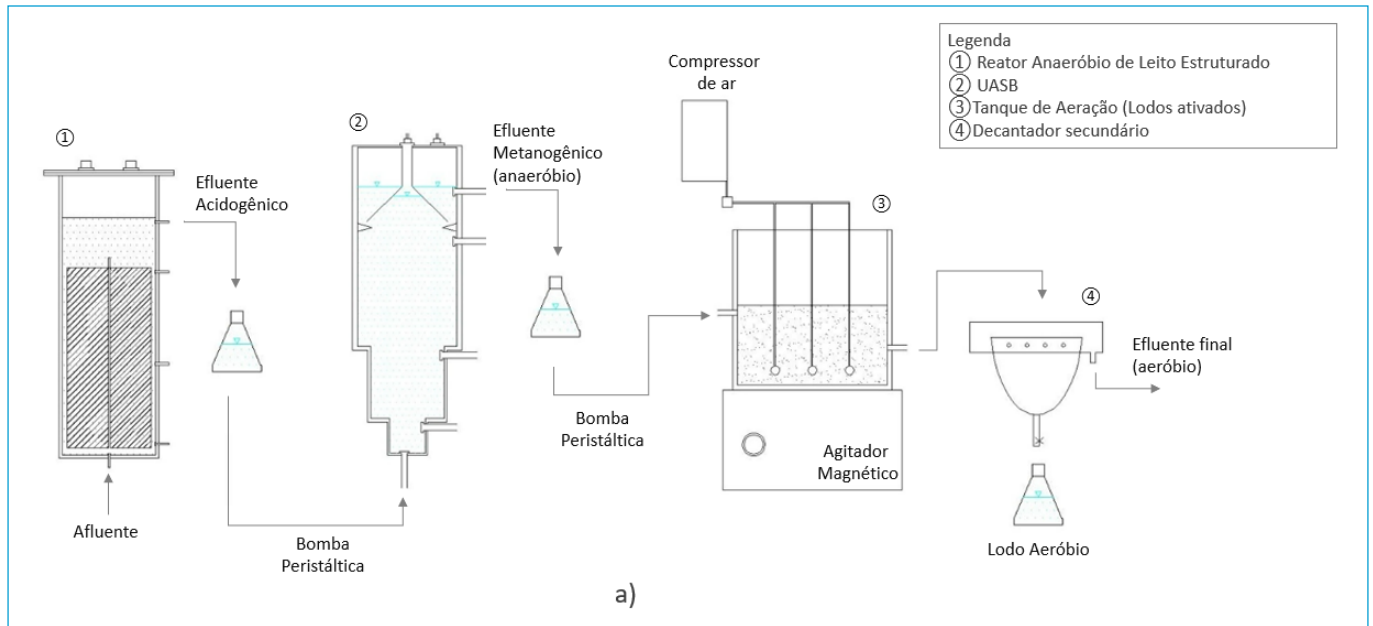


Figura 1 - Diagrama representando a configuração do sistema de tratamento em bancada.

o sistema anaeróbio foi operado em dois estágios, com um reator acidogênico de 1,8 L de volume útil, de leito estruturado, seguido por um reator metanogênico tipo UASB com volume útil de 2,3 L. O primeiro foi operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 horas e COA de 8,2 gDQO/(L.d). Por sua vez, a operação do reator UASB foi realizada em TDH de 22 horas e COA aproximada de 3,5 gDQO/(L.d). O efluente do reator acidogênico teve seu pH ajustado para 7 antes da alimentação do reator UASB.

Após identificada a estabilização do sistema de lodos ativados, o primeiro estágio da digestão anaeróbia foi retirado de funcionamento, e esta passou a ser realizada em estágio único, no reator UASB (metanogênico), com TDH de 22h e COA de 8,2 g.DQO/(L.d). Observa-se que a COA ao sistema anaeróbio foi a mesma nas duas configurações do sistema. Contudo, visto que o TDH total do sistema foi alterado, foi necessário reduzir a diluição inicial da solução de vinhaça e HH em mais da metade do fator utilizado na Fase I. Dessa forma, a DQO afluente aplicada ao sistema anaeróbio na Fase I foi de 1,5 g.L⁻¹ e, na Fase II, de 3,5 g.L⁻¹.

O pós-tratamento aeróbio ocorreu em um sistema de lodos ativados operado de forma contínua, com tanque aerado (TA) seguido de decantador secundário e com recirculação manual de lodo. Parte do lodo de retorno foi descartada diariamente para garantir a idade do lodo entre 8 e 10 dias. O TDH e COA

do pós-tratamento foram variados como mostra a **Tabela 1**. Vale ressaltar que a COA do pós-tratamento é diretamente dependente da eficiência do tratamento anaeróbio.

Na Fase I, foi realizada a aclimação dos microrganismos aeróbios ao efluente. Para isso, a alimentação do sistema de lodos ativados foi realizada, a princípio, com o efluente anaeróbio diluído. Além disso, durante a maior parte do período de operação, foi adicionada glicose à solução de alimentação como forma de estimular o metabolismo dos microrganismos aeróbios. A diluição e a quantidade de glicose adicionada foram gradualmente reduzidas, na Fase I, conforme mostra a **Tabela 2**. A partir da Fase II foram mantidas as condições de alimentação aplicadas na Fase I e, até que, nos últimos 27 dias de operação do sistema, a adição de glicose não foi mais realizada.

Conforme mencionado anteriormente, os afluentes e efluentes do sistema aeróbio foram caracterizados quantitativa e qualitativamente. Análises de demanda química de oxigênio (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO) de oxigênio e sólidos suspensos voláteis (SSV) foram realizadas ao longo dos estudos para controle operacional do sistema. Além da DQO, o teor de fenóis e de alguns ácidos graxos voláteis (AGVs) foram quantificados, permitindo um melhor entendimento do funcionamento do sistema como um todo, e sendo capazes de indicar, principalmente, problemas no

tratamento anaeróbio. Para caracterização qualitativa foram utilizadas técnicas como a varredura em UV-Vis e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

As análises de SSV e DQO foram realizadas de acordo com os métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Compostos fenólicos foram quantificados pelo método *Folin-Ciocalteu*. As análises de açúcares e ácidos orgânicos foram realizadas por meio de cromatografia líquida de alta performance (HPLC), e a identificação de compostos orgânicos de interesse, por GC-MS em um equipamento da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010. As amostras analisadas em GC-MS foram extraídas em baixa temperatura (-8°C), em acetonitrila, e derivatizadas com *N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida* (BSTFA). A varredura em UV-Vis, por sua vez, foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu SPD-10AV. Detalhes dos procedimentos analíticos citados neste trabalho podem ser vistos em Procópio (2021).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para DQO e eficiência do pós-tratamento aeróbio são mostrados na **Figura 2**. Com base nesses resultados, considera-se que as condições ótimas de operação foram observadas na Fase III, quando o sistema operou com a maior COA, menor diluição e obteve a menor DQO média no efluente ($414,3 \pm 95 \text{ mg/L}$). A eficiência

Tabela 1 - Condições de operação do sistema de lodos ativados nas três fases.

Fase	Período de operação (d)	TDH (h)	COA (gDQO/L.d)
I	93	12	0,73
II	58	24	1,90
III	59	12	2,82

Tabela 2 - Variação nas condições de alimentação do reator durante a Fase I (com TDH constante de 12 h).

Fase de Operação	Tempo de operação (d)	Diluição ($v_{\text{eff}}/v_{\text{água}}$)	Concentração de glicose (mg.L^{-1})
Ia	13	50:50	0
Ib	10	50:50	500
Ic	17	50:50	250
Id	27	100:00	250
Ie	26	100:00	100

média do sistema aeróbio nessa fase foi de $62 \pm 9\%$, e a eficiência global do sistema combinado foi de $88 \pm 3\%$. Os valores obtidos estão de acordo com estudos similares realizados na literatura, como os de Ghosh, Ganguli e Tripathi (2002) e os citados por Cooper *et al.* (2020).

Em um sistema anaeróbio de duplo estágio, como o operado na Fase I, as etapas da digestão anaeróbia são fisicamente divididas em dois reatores, permitindo a seleção de diferentes microrganismos por meio da adoção de condições de operação mais adequadas a cada etapa (ADARME *et al.*, 2022). Dessa forma, tem-se um primeiro reator, responsável por degradar compostos orgânicos maiores e mais complexos, convertendo-os a AGVs, principalmente ácido acético (etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese). O segundo reator, metanogênico, recebe o efluente acidogênico e converte seus compostos em metano (RAJENDRAN *et al.*, 2020). Sendo assim, pode-se dizer que o reator acidogênico otimiza as etapas iniciais da digestão anaeróbia, fornecendo ao segundo reator um efluente que pode ser convertido em metano com maior facilidade, refletindo em um afluente de menor carga orgânica para o sistema de pós-tratamento na Fase I.

Contudo, deve-se destacar que esta otimização realizada pelo reator acidogênico não significa que na primeira fase o sistema de lodos ativados recebe um afluente mais biodegradável, sendo, de fato, o oposto. Como o sistema anaeróbio possui maior eficiência funcionando em dois estágios, a maior parte dos compostos biodegradáveis é removida neste sistema. Assim, apesar de a Fase I contar com a menor DQO afluente ao pós-tratamento, esta era composta, principalmente, de compostos recalcitrantes como fenóis e outros derivados de lignina, fato que reforça a importância da adição de glicose no início desta fase.

É interessante observar a resposta dos microrganismos aeróbios às diferentes concentrações de glicose adicionadas (**Tabela 2**). Inicialmente, quando o sistema foi alimentado com efluente reconhecidamente recalcitrante (Fase Ia), a glicose mostrou-se necessária para estimular o metabolismo e crescimento microbiano. De fato, observou-se rápida resposta do sistema, de forma positiva, quando a glicose foi adicionada (Fase Ib), e de forma negativa, quando houve redução em sua concentração (Fase Ic). Contudo, após a quinta fase de operação (67 dias — Fase Ie), as diminuições subsequentes e a retirada total

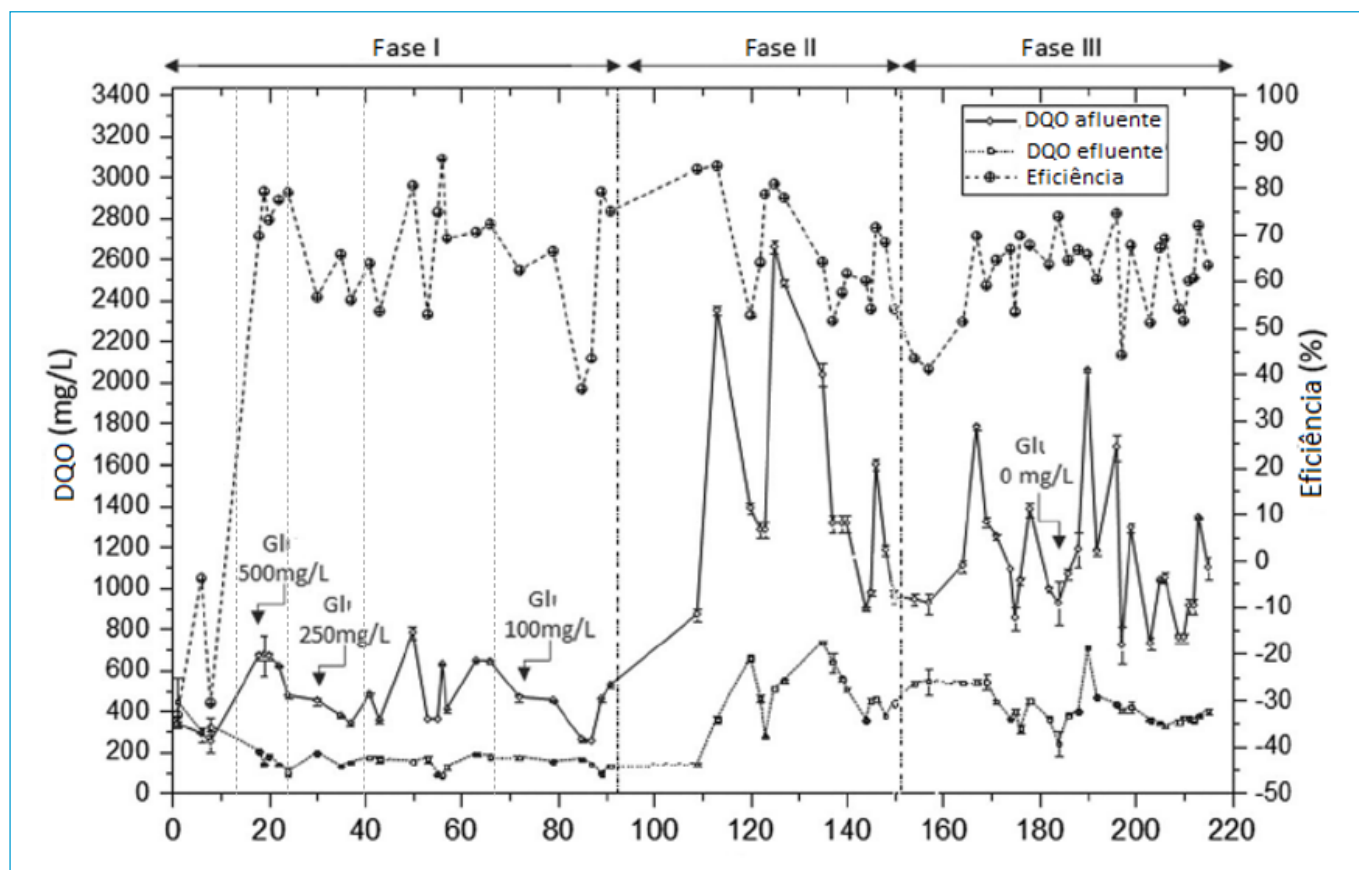


Figura 2 - Variação da concentração de DQO e da eficiência de sua remoção no sistema aeróbio ao longo das 3 fases operacionais.

da glicose ao final da Fase III não causaram efeito negativo no sistema, demonstrando a adaptação dos microrganismos às condições do efluente e indicando que a suplementação de carbono biodegradável não era mais necessária.

Por meio da **Figura 2** é possível observar como a retirada do reator acidogênico da fase anaeróbia resultou em um claro aumento da carga orgânica afluente ao sistema de lodos ativados nas Fases II e III. Isso ocorre tanto devido a uma menor eficiência do reator UASB quando comparado ao sistema de dois estágios, quanto à menor diluição da mistura de vinhaça-HH na alimentação do reator anaeróbio nestas fases. Em relação à diluição da mistura, deve-se destacar que um afluente mais concentrado resultará também em uma maior concentração, dentro do reator, de compostos potencialmente tóxicos e inibidores que podem afetar a eficiência do tratamento e do pós-tratamento.

Identifica-se também uma considerável variação na concentração de DQO do efluente anaeróbio a partir da Fase II (**Figura 2**), o que demonstra a dificuldade do reator UASB

em operar de forma estável com a carga orgânica elevada. Além disso, como explicado anteriormente, com a retirada do reator acidogênico do sistema, todas as etapas da digestão anaeróbia passaram a ser realizadas no reator UASB, tornando a digestão menos estável, visto que se requer um maior controle das condições de operação para garantir que todas as reações bioquímicas necessárias ocorram em equilíbrio.

Nas Fases II e III, apesar de uma maior DQO afluente ao pós-tratamento, a maior parte de sua composição era formada por AGVs, os quais são mais biodegradáveis e, portanto, mais facilmente removidos pelo sistema de pós-tratamento. Os AGVs contribuíram para até 70% da DQO total no efluente anaeróbio, e os principais AGVs encontrados foram os ácidos propiônico e isobutírico, o que pode indicar choque de carga no reator anaeróbio causado por limitações termodinâmicas na digestão anaeróbia (AQUINO e CHERNICHARO, 2005). Desta forma, a eficiência do sistema aeróbio foi maior, em média, nestas duas fases, tendo sido de $65 \pm 13\%$ na Fase II e $62 \pm 9\%$ na Fase III.

É importante destacar que a razão DBO/DQO do afluente ao sistema de lodos ativados é considerada pequena, variando entre 0,33 e 0,44. Após o tratamento aeróbio, este valor é reduzido a $0,06 \pm 0,02$, o que representa um efluente significativamente recalcitrante. Com este resultado, pode-se dizer que o efluente final do sistema apresenta um potencial muito baixo de causar depleção de OD em um corpo hídrico receptor e que qualquer redução adicional de matéria orgânica deve ser perseguida por meio de processos físico-químicos de tratamento.

O sistema de lodos ativados demonstrou-se capaz de lidar com as variações em sua DQO afluente nas Fases II e III, mantendo — e até aumentando — sua eficiência e fornecendo um efluente final com qualidade mais estável. Este fato confirma a importância do uso do sistema de pós-tratamento aeróbio para o polimento do efluente final, sendo essencial o fornecimento de um efluente de qualidade estável quando se considera a aplicação em escala real.

Amostras de afluente e efluente ao sistema de lodos ativados do 207º dia de operação foram analisadas por varredura em um espectrofotômetro de UV-Vis. Os resultados são apresentados na **Figura 3**. Observa-se a degradação completa de substâncias que absorvem a luz entre 325 e 400 nm, o que coincide com os comprimentos de onda normalmente absorvidos por melanoidinas, compostos geradores de cor que são encontrados na vinhaça e no HH. Por outro lado, compostos que absorvem entre 200 e 230 nm persistiram ao tratamento. Esta faixa de absorbância é compatível com a lignina e compostos dela derivados, entre os quais podem ser citados os fenóis. Os maiores picos observados no afluente foram entre 250 e 270 nm, que podem estar relacionados a outros compostos aromáticos, que foram parcialmente degradados no tratamento. O benzeno, por exemplo, comumente apresenta uma banda intensa entre 250 e 275 nm (SOLOMONS, 2001).

Outros indicadores retirados das análises em UV-Vis são os índices E2/E4 (razão entre as absorbâncias a 260 e 400 nm) e E4/E6 (465 e 665 nm). Segundo Shan *et al.* (2016), o aumento na razão E2/E4 após o efluente ser tratado indica a degradação de substâncias húmicas fenólicas a compostos aromáticos carboxílicos mais simples. Já o índice E4/E6, quando elevado, pode ser associado à predominância de moléculas orgânicas menores e alifáticas, em detrimento de estruturas

aromáticas (LU *et al.*, 2020). A **Tabela 3** apresenta os valores médios obtidos para os índices E2/E4 e E4/E6 em amostras de efluente ao pós-tratamento nas Fases I e III, permitindo observar diferenças no efluente final com o sistema anaeróbio operando em dois estágios e na fase ótima de operação.

Os resultados de E2/E4 indicam que as substâncias aromáticas presentes nos efluentes tendem a ser menos complexas na Fase III quando comparadas às observadas na Fase I, o que provavelmente se deve a uma melhor adaptação dos microrganismos aeróbios aos compostos recalcitrantes na fase final da operação. Contudo, os valores obtidos para E4/E6 são similares nas duas fases, indicando que a degradação dos compostos aromáticos na Fase III é apenas parcial e que os microrganismos aeróbios não foram capazes de realizar a quebra do anel aromático mesmo depois de um longo período de adaptação. Conforme será mostrado adiante, o resultado observado nestes indicadores é compatível com o obtido na quantificação de fenóis e nas análises qualitativas realizadas no GC-MS.

Em se tratando de remoção quantitativa de compostos fenólicos, o pós-tratamento resultou em uma eficiência média de 16% na Fase III (**Tabela 4**). A tabela apresenta

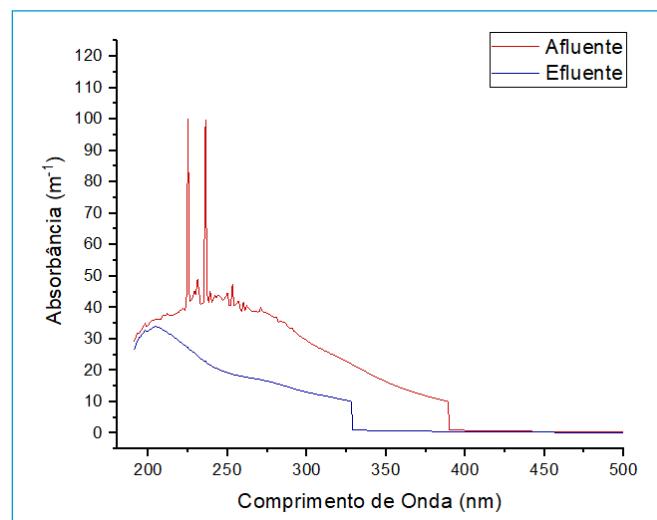


Figura 3 - Espectro UV-Vis para amostras do afluente e efluente do pós-tratamento, coletadas no dia 207.

Tabela 3 - Índices médios E2/E4 e E4/E6 de amostras de efluente aeróbio das Fases I e III de operação.

Índice	Fase I	Fase III
E2/E4	$4,3 \pm 0,1$	$42,5 \pm 1,3$
E4/E6	$4,0 \pm 1,3$	$6,0 \pm 1,8$

também uma estimativa da contribuição dos fenóis para a DQO dos afluentes e efluentes, que foi realizada considerando-se que a DQO teórica do ácido tânico (C76H52O46) é de 1,24gO₂/gC76H52O46. Como já mencionado, o sistema aeróbio não foi eficiente na remoção de fenóis, o que provavelmente se deveu à presença de outros compostos, mais biodegradáveis, que foram prioritariamente consumidos pela microbiota do tanque de aeração. Adicionalmente, observa-se que a contribuição dos fenóis para a DQO do efluente final é significativa. Os resultados indicam também que o sistema possui dificuldade em degradar totalmente os compostos fenólicos, contudo, principalmente na Fase III, é eficiente em reduzir seu tamanho molecular. Este fato pode ser melhor explicado analisando-se a rota metabólica de degradação de fenóis em sistemas aeróbios. Esta ocorre, inicialmente, por meio da inserção de uma hidroxila no anel aromático por uma enzima mono-oxigenase, originando um catecol, que é o principal subproduto da degradação do fenol. A partir deste ponto existem duas rotas de degradação, que irão ocorrer de acordo com a espécie degradadora. Na primeira rota, o anel aromático é quebrado na posição orto por uma enzima 1,2-dioxigenase origina as coenzimas denominadas succinil-CoA e acetil-CoA. A segunda rota ocorre por ação da enzima 2,3-dioxigenase, resultando na formação de piruvato e acetaldeído (RAJANI, 2017; SRIDEVI *et al.*, 2012). Desta forma, para que a biodegradação completa ocorra, é necessário que estejam presentes no sistema microrganismos capazes de produzir as enzimas mono e dioxigenases supracitadas, o que, aparentemente, não ocorreu no sistema aqui avaliado.

Da mesma coleta que originou os resultados das análises em UV-Vis, no 207º dia de operação, foram retiradas amostras para análise em GC-MS, cujos resultados são

Tabela 4 - Variação da concentração de fenóis no sistema de lodos ativados na Fase III.

Dia da amostra	Fenol afluente (mg/L)	Fenol efluente (mg/L)	DQO _{fenóis} afluente (%)	DQO _{fenóis} efluente (%)
192	228,9	202,4	24	54
199	165,3	145,6	16	43
207	227,6	216,5	21	47
210	241,8	138,2	40	47

apresentados na **Figura 4**. A **Tabela 5** apresenta os compostos identificados para cada pico dos cromatogramas obtidos no GC-MS, utilizando-se a comparação dos espectros obtidos com aqueles disponibilizados na biblioteca do National Institute of Standards and Technology (NIST).

A maior parte dos compostos identificados em GC-MS foi completamente degradada no sistema aeróbio. Dentre estes, três grupos principais merecem destaque. Os ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), predominantes no efluente anaeróbio, foram significativamente removidos no pós-tratamento aeróbio, observando-se, entretanto, alguma persistência dos AGCL indicados pelos picos 9, 11 e 12. Estes compostos estão presentes no efluente anaeróbio devido, provavelmente, à hidrólise de óleos e gorduras contidos na vinhaça e no HH. Sabe-se, entretanto, que sua remoção é favorecida em sistemas aeróbios, onde são degradados por meio de um metabolismo conhecido como β-oxidação (YADAV e CHANDRA, 2012). É válido destacar também que o ácido octadecadienoico, identificado no pico 10, foi mais bem degradado no sistema aeróbio quando comparado aos Ácidos octadecanoico e hexadecanoico. Isto pode ser explicado pelo fato de o primeiro ser um composto insaturado, o que o torna mais solúvel e, conseqüentemente, facilita o seu transporte para o interior das células, favorecendo sua degradação.

Outro grupo de compostos observado no efluente anaeróbio é constituído de esteroides, identificados nos picos 14, 15, 16, 17 e 18. Estes também foram eficientemente degradados pela microbiota aeróbia, restando apenas uma pequena concentração de Estigmasterol no efluente final. O Estigmasterol é um fitosterol, ou seja, um composto naturalmente presente em tecidos de plantas (XAVIER, CHAMORRO e VIDAL, 2005), incluindo o bagaço de cana.

Por fim, em relação aos compostos aromáticos, destaca-se que o benzeno (pico *d*) não foi identificado no afluente ao sistema de lodos ativados, demonstrando que ele é produzido no sistema, provavelmente em razão da degradação parcial de substâncias aromáticas maiores, o que corrobora com os resultados obtidos no índice E2/E4. O outro composto aromático identificado foi o diisobutil ftalato (pico *a*), que também possui apenas um anel aromático e é um provável subproduto da degradação parcial de compostos aromáticos

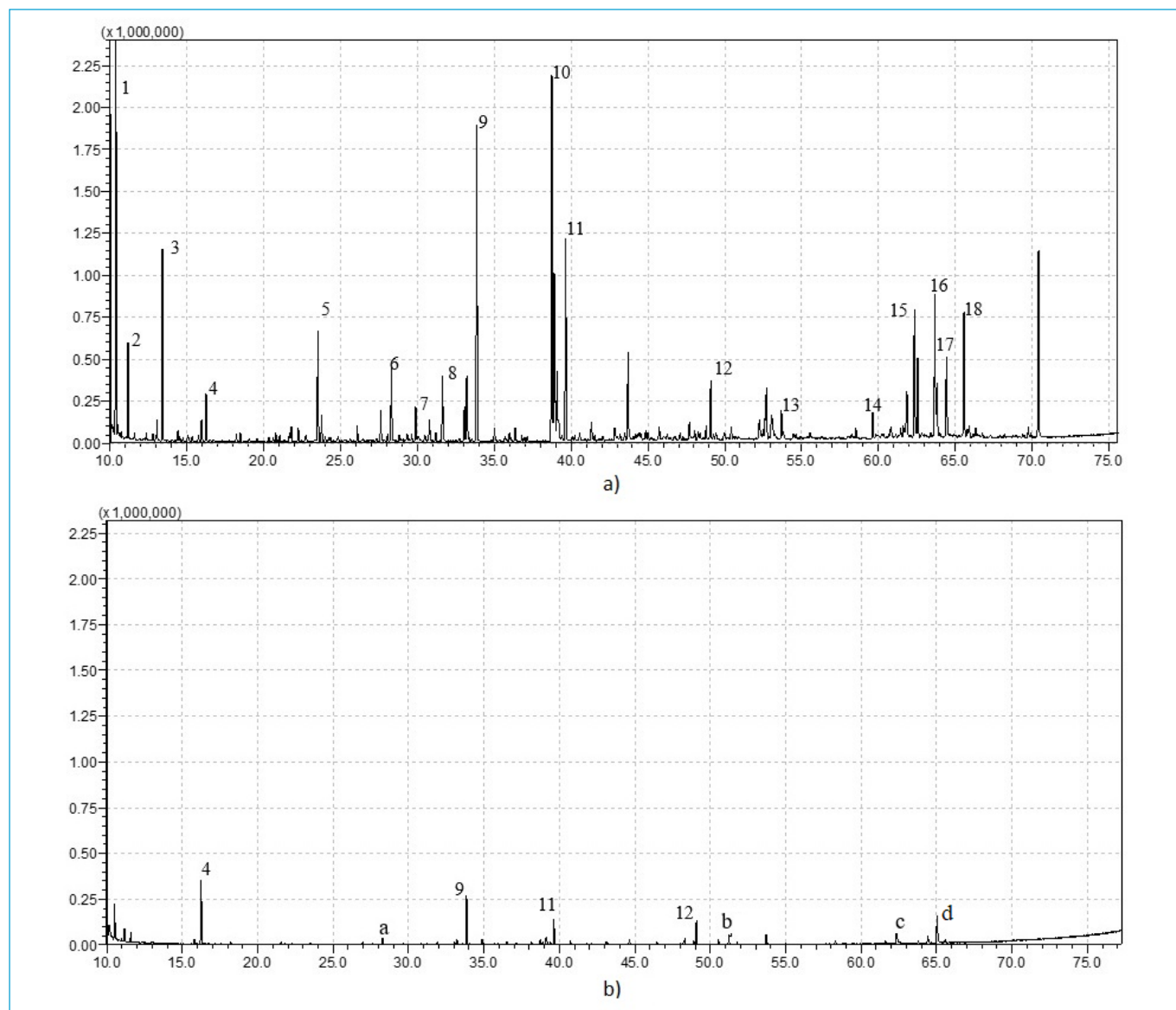


Figura 4 - Cromatogramas obtidos em GC-MS com amostras do (a) afluente e (b) efluente do sistema de lodos ativados, coletadas no dia 207.

maiores, como derivados de lignina. Ambos os compostos aromáticos identificados por meio da GC-MS podem ser classificados como produtos microbianos solúveis (SMP no acrônimo inglês), visto que não estavam presentes na amostra de afluente analisada. Tais resultados estão de acordo com Aquino e Stuckey (2006), que também verificaram o acúmulo de ftalatos e outros compostos aromáticos em sistemas anaeróbios alimentados com substratos simples (ex. glicose e acetato). Entretanto, a análise quantitativa de fenóis indica que há outros compostos aromáticos no efluente, os quais, no entanto, podem não ter sido bem extraídos pelos métodos utilizados, ou cujos picos não foram identificados na comparação dos espectros com a biblioteca NIST.

4. CONCLUSÕES

O estudo revelou que o sistema de lodos ativados é eficaz no polimento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios alimentados com resíduos da indústria sucroalcooleira, assegurando um efluente final com baixa carga orgânica biodegradável. Foi observada uma boa capacidade do pós-tratamento em lidar com as diferentes características do efluente anaeróbio, sendo eficaz tanto na presença de efluente altamente recalcitrante (Fase I) quanto mais biodegradável (Fases II e III). Em ambas as fases, constatou-se a dificuldade do sistema em degradar completamente compostos aromáticos. Concentrações residuais de ácidos graxos de cadeia curta (AGVs) e longa (AGCL)

Tabela 5 - Identificação dos compostos detectados nas análises de GC-MS.

Pico	Substância	Intensidade - Afluente (x1000)	Intensidade - Efluente (x1000)
1	Ácido butanodióico	5.538	
4	Ácido adípico	292	352
5	N.I.	671	
6	Ácido adípico, bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) amida	462	
a	Diisobutil ftalato		37
7	Ácido pentadecanóico	212	
8	Xilitol	388	
9	Ácido hexadecanóico	1.797	269
10	Ácido 9,12-Octadecadienóico	2.070	22
	Ácido 9,12-Octadecadienóico	1.026	30
11	Ácido octadecanóico	1.190	139
12	Ácido Hexadecanóico	380	135
b	N.I.		53
13	Ácido Octadecanóico,	193	56
14	Colestan-3-ol, (3 β ,5 α)	180	
15	Glicerol	743	
c	3,3-dimetil-4-metileno-1,2-bis-ciclopenteno		8
16	Metil-3 α -hidroxi-5 β -colestanoato	887	
17	Estigmasterol	516	48
d	Benzeno		152
18	Colesterol	792	

foram identificadas por meio de GC-MS no efluente final da fase operacional considerada ótima (TDH = 12h, COA= 2.82 gDQO/(L.d)).

Por fim, a eficiência global para a remoção de DQO obtida no sistema combinado (anaeróbio-aeróbio) foi semelhante aos valores observados em outros estudos que abordavam

exclusivamente a vinhaça, indicando que a adição do hidrolisado hemicelulósico não afetou significativamente o sistema de tratamento. Dessa forma, percebe-se a viabilidade de tratar simultaneamente os resíduos de biorrefinarias de etanol de primeira e segunda geração (1G e 2G) em um sistema combinado de tratamento UASB-lodos ativados.

REFERÊNCIAS

ADARME, O.F.H.; BAÊTA, B.E.L.; FILHO, J.B G.; GURGEL, L.V.A.; AQUINO, S.F. Use of anaerobic co-digestion as an alternative to add value to sugarcane biorefinery wastes. *Bioresource Technology*, v. 287, p. 121443, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121443>

ADARME, O.F.H.; BAÊTA, B.E.L.; TORRES, M.C.; TAPIERO, F.C.O.; GURGEL, L.V.A.; SILVA, S.Q.; AQUINO, S.F. Biogas production by anaerobic co-digestion of sugarcane biorefinery byproducts: comparative analyses of performance and microbial community in novel single-and two-stage systems. *Bioresource Technology*, v. 354, p. 127185, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127185>

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association, 2005.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 10, n. 2, 152-161, 2005. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000200009>

AQUINO S.F.; STUCKEY D.C. Chromatographic characterization of dissolved organics in effluents from two anaerobic reactors treating synthetic wastewater. *Water Science Technology*, v. 54, n. 2, p. 193-8, 2006. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.505>. PMID: 16939102.

- BAËTA, B.E.L.; LIMA, D.R.S.; FILHO, J.G.B.; ADARME, O.F.H.; GURGEL, L.V.A.; AQUINO, S.F. Evaluation of hydrogen and methane production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysates by two-stage anaerobic digestion process. *Bioresource Technology*, v. 218, p. 436-46, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.113>
- COOPER, J.; KAVANAGH, J.; RAZMJOU, A.; CHEN, V.; LESLIE, G. Treatment and resource recovery options for first and second generation bioethanol spentwash – A review. *Chemosphere*, v. 241, p. 124975, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124975>
- EVANGELISTA, A.; JUNIOR, S.; MARIA, R.; ALVES, R.; OLIVEIRA, D. Improving the energy balance of ethanol industry with methane production from vinasse and molasses in two-stage anaerobic reactors. *Journal of Cleaner Production*, v. 238, p. 117577, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.052>
- FERRAZ JUNIOR, A.D.N.; KOYAMA, M.H.; ARAÚJO JUNIOR, M.; ZAIAT, M. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. *Renewable Energy*, v. 89, p. 245-52, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.064>
- GHOSH, M.; GANGULI, A.; TRIPATHI, A.K. Treatment of anaerobically digested distillery spentwash in a two-stage bioreactor using *Pseudomonas putida* and *Aeromonas* sp. *Process Biochemistry*, v. 37, n. 8, p. 857-62, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00281-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00281-3)
- LU, M.; ZHANG, Y.; SU, Z.; JIANG, T. The NMR and spectral study on the structure of molecular size-fractionated lignite humic acid. *Resources, Environment and Sustainability*, v. 2 p. 1000004, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100004>
- MORAES, B.S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 44, p. 888-903, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>
- PARSAEE, M.; KIANI, M.; KARIMI, K. A review of biogas production from sugarcane vinasse. *Biomass and Bioenergy*, v. 122, p. 117-125, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.034>
- PASSOS, F.; FELIX, L.; ROCHA, H.; PEREIRA, J.O.; DE AQUINO, S. Reuse of microalgae grown in full-scale wastewater treatment ponds: Thermochemical pretreatment and biogas production. *Bioresource Technology*, v. 209, p. 305-312, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.006>
- PROCÓPIO, P.F. *Eficiência de lodos ativados em escala de bancada para o pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio alimentado com águas residuárias da indústria sucroalcooleira*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2021. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/14793>. Acesso em: 08 jul. 2023.
- RAJANI, V. Microbial Degradation of Phenol- A Review. *Journal of Water Pollution Purification Research*, v. 4, n. 1, p. 46-54, 2017. <https://www.researchgate.net/publication/316666855>
- RAJENDRAN, K.; MAHAPATRA, D.; VENKATRAMAN, A.V.; MUTHUSWAMY, S.; PUGAZHENDHI, A. Advancing anaerobic digestion through two-stage processes: Current developments and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 123, p. 109746, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109746>
- SANTOS, F.S.; RICCI, B.C.; FRANÇA, L.S.; AMARAL, M.C.S. Sugarcane vinasse treatment by two-stage anaerobic membrane bioreactor : Effect of hydraulic retention time on changes in efficiency, biogas production and membrane fouling. *Bioresource Technology*, v. 245, p. 342-350, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.126>
- SHAN, L.; LIU, J.; YU, Y.; AMBUCHI, J.J.; FENG, Y. Characterization of persistent colors and decolorization of effluent from biologically treated cellulosic ethanol production wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 10, p. 10215-10222, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6220-5>
- SOLOMONS, T.W.G. *Química Orgânica 1*. 7. ed. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- SRIDEVI, V.; CHANDANA LAKSHAMI, M.V.V.; MANASA, M.; SRAVANI, M. Metabolic pathways for the biodegradation of phenol. *International Journal of Engineering, Science and Advanced Technology*, v. 2, n. 3, p. 695-705, 2012.
- TRAN, H.T.; LESAGE, G.; LIN, C.; NGUYEN, T.B.; BUI, X.T.; NGUYEN, M.K.; NGUYEN, D.H.; HOANG, H.G.; NGUYEN, D.D. Activated sludge processes and recent advances. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Advances in Biological Wastewater Treatment Systems*, p. 49-79, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99874-1.00021-X>
- XAVIER, C.; CHAMORRO, S.; VIDAL, G. Chronic effects of kraft mill effluents and endocrine active chemicals on *Daphnia magna*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 75, n. 4, p. 670-676, 2005. <https://doi.org/10.1007/s00128-005-0804-y>
- YADAV, S.; CHANDRA, R. Biodegradation of organic compounds of molasses melanoidin (MM) from biomethanated distillery spent wash (BMDS) during the decolourisation by a potential bacterial consortium. *Biodegradation*, v. 23, n. 4, p. 609-620, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9537-x>