UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

JULIANE NOGUEIRA DE ALBUQUERQUE

PRODUÇÃO DE METANO EM ANSBBR TRATANDO VINHAÇA EM CONDIÇÃO TERMOFÍLICA

VERSÃO CORRIGIDA São Carlos 2017

JULIANE NOGUEIRA DE ALBUQUERQUE

Produção de metano em AnSBBR tratando vinhaça em condição termofílica

Versão Original

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

VERSÃO CORRIGIDA São Carlos 2017 AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

 Nogueira de Albuquerque, Juliane
 N325p
 Nogueira de Albuquerque, Juliane Nogueira de Albuquerque; orientador José Alberto Domingues Rodrigues. São Carlos, 2017.
 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.
 1. metano. 2. tempo de enchimento. 3. concentração do afluente. 4. reator anaeróbio. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira JULIANE NOGUEIRA DE ALBUQUERQUE.

Título da dissertação: "Produção de metano em ANSBBR tratando vinhaça em condição termotífica"

Data da defesa: 31/03/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

ABRONDAY

Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues (Orientador) (Instituto Mauá de Tecnologia/IMT)

Prof. Dr. Rogers Ribeiro (Faculdade de Zoolecnia e Engenharia de Alimentos/FZEA-USP)

Prof. Dr. Arnaido Sarti (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Araraquara)

Coordenadore do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento: Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

2

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sônia e Fernando, que são a base da minha existência como pessoa, por todo o apoio, suporte, respeito e incentivo em cada passo dessa trajetória. Obrigada por estarem sempre presentes na minha vida, mesmo a 2.000km de distância. Os amo e admiro muito. As minhas irmãs, Fernanda e Amanda pela cumplicidade e apoio que sempre me deram e piadinha infame compartilhada. Vocês são minhas melhores e primeiras amigas que nem me dei ao trabalho de escolher. Ao meu irmão Daniel e ao cunhado Gabriel, por querer fazer parte disso tudo.

Ao prof. José Alberto pela orientação neste projeto e amizade, por estar ali sempre que fosse preciso, seja para tirar amostra de biogás ou para conversas aleatórias. Te admiro muito como professor e principalmente como pessoa. A turminha do laboratório, Giovanna, Marcela, Roberta, Suzana por todo o apoio durante os experimentos e conversas. E aos novatos Túlio e Natália pela amizade e competição pelo efluente mais fedido. Aos grupos de TCC e de iniciação por terem compartilhado os momentos das análises e perfis realizados. A Alejandra pela ajuda na identificação dos microrganismos. E, finalmente, ao Tobias, o reator, por ter permitido que fosse examinado.

Ao seu Toninho (in memoriam) e a dona Neusa pelo acolhimento e por suprir a falta da família.

Aos amigos de longe (todos) por toda a experiência que pude viver junto a vocês e por me quererem bem, mesmo que a cada 6 meses. Aos amigos de Vilhena – RO (e não Roraima) que me acompanham desde a escola. Um obrigada especial ao Fábio por ter me recebido (a distância) em São Carlos e estar ausente nos momentos importantes (chegada para a prova de admissão, chegada na cidade, aniversário, despedida e afins), mesmo me chantageando com fotos constrangedoras do ensino médio eu fiquei mais popular que você. Aos amigos de Cuiabá por serem quem são, por cada momento compartilhado e experiência de vida adquirida durante todos os anos em que ali vivi e até hoje, pela receptividade e por me sentir amada quando reclamam que eu nunca estou. Aos amigos de São Carlos, destacando a Sayuri e o Wesley por terem insistido que eu fizesse o agradecimento. Sanca badalada começou pequena, sem grandes ambições e hoje é um grupo de pessoas aleatórias e absurdas que me fazem muita falta (exceto Rodrigo e Ulisses, claro). Obrigada por fazerem o ano que passei aqui maravilhoso e cheio de ótimas lembranças, vocês são pessoas que quero sempre comigo.

Aos professores e funcionários do SHS e por todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

ALBUQUERQUE, J. N. **Produção de metano em AnSBBR tratando vinhaça em condição termofílica.** 2017. 333 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O tratamento de efluentes industriais gerados em elevadas temperaturas por meio da digestão anaeróbia termofílica aparece como opção para o controle da poluição ambiental e obtenção de bioenergia. Nesse sentido, este trabalho investigou o uso do reator anaeróbio termofílico contendo biomassa imobilizada e com agitação mecânica operado em batelada e/ou batelada alimentada sequenciais no tratamento da vinhaça visando a produção de metano. Foi verificada a influência do aumento da carga orgânica volumétrica aplicada e da estratégia de alimentação no desempenho do reator. O volume do meio líquido do reator foi de 2,3 L, sendo 1,3 L de volume residual e 1,0 L o volume de efluente a ser tratado por ciclo, mantendo-se constante a temperatura (55° C – faixa termofílica), o tempo de ciclo (8 horas) e a velocidade de agitação (100 rpm). Inicialmente foi realizada a adaptação da biomassa, em seguida foi avaliada a influência da carga orgânica volumétrica aplicada (6,5-25,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) pelo aumento da concentração de matéria orgânica afluente, e por fim foi implementada a estratégia de alimentação por batelada alimentada. Na etapa do aumento da COVA foram alcançadas maiores produtividades molar (304 molCH4.m⁻³.d⁻¹) e volumétrica (6828 mL-CNPT CH₄.L⁻¹.d⁻¹) de metano na COVA de 25,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, com rendimento de metano por matéria orgânica consumida próximo ao valor teórico (15,6 mmol de CH₄.gDQO⁻¹) e remoção da matéria orgânica na forma de DQO entre 75-80 % nas condições com COVA acima de 14gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Na etapa em que se modificou a estratégia de alimentação, as produtividades molar e volumétrica de metano foram de 351,9 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ e 7888 mL-CNPT CH₄.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente, com rendimento de metano por matéria orgânica removida próximo ao valor teórico. A produção de energia foi de 25,1 MW e 30,3 MW nas condições em batelada e batelada alimentada, respectivamente. O modelo cinético permitiu o entendimento da influência da carga orgânica e da estratégia de alimentação sobre o desempenho do reator para geração de metano, analisando-se os coeficientes das reações de consumo/produção dos compostos envolvidos na rota metabólica.

Palavras-chave: metano; tempo de enchimento; concentração do afluente; reator anaeróbio.

ABSTRACT

ALBUQUERQUE, J. N. Methane production in AnSBBR from vinasse treatment under thermophilic condition. 2017. 333 p. Dissertation (Master's degree) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, 2017.

The thermophilic anaerobic digestion of wastewater that are generated at high temperatures appers as an option for the environmental pollution control and bioenergy production. Thus, this study investigate a anaerobic reactor containing immobilized biomass and mechanical stirrer operate in sequential batch or feed batch treating vinasse-based wastewater for methane production. It was analyzed the effects on reactor performance of increasing the applied volumetric organic load (AVOL) and modifying the feeding strategy. The total volume of liquid was 2,3 L, in which 1,3 L of residual volume and 1,0 L of wastewater to be treated per cycle, keeping constant the temperature (55 $^{\circ}$ C – thermophilic range), the cycle length (8 hours) and the stirred velocity (100 rpm). At first it was realizes the biomass adaption, then it was analyzed the applied volumetric organic load (6,5-25,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹) increasing the influent concentration and after the feeding strategy was modified. In the AVOL increasing were achieved higher molar productivity of methane (304 molCH₄.m⁻³.d⁻¹) and volumetric productivity (6828 mL-CNTP CH₄.L⁻¹.d⁻¹) at AVOL of 25,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, and molar yield of methane per organic matter removed close to the theoretical value (15,6 mmolCH₄.gDQO⁻¹) and removal efficiency of organic matter in terms of DQO between 75-80% for all conditions above AVOL of 14 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. In the stage of feeding strategy change, the methane molar and volumetric productivity were 351,9 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ and 7888 mLCH₄.L⁻¹.d⁻¹, receptively, and the yield methane production per removal organic matter close to the theoretical value. The energy production were 25,1 MW and 30,3 MW in the batch and fed batch conditions, respectively. The kinetic model allowed known of AVOL and feeding strategy influence under the reactor performance to methane generation, analyzing the reaction coefficient of the compounds consume/production involved in the metabolic rote.

Keywords: methane; fed time; influent concentration; anaerobic reactor.

Abreviatura/Símbolo	Denominação		
AM	Agitação Mecânica		
RFL	Recirculação da fase líquida		
AnSBBR	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial com Biomassa Imobilizada em Suporte Inerte (Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor)		
ASBR	Reator Anaeróbio Operado em Batelada Sequencial (Anaerobic Sequencing Batch Reactor)		
AFBR	Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (Anaerobic Fluidized Bed Reactor)		
CSTR	Reator Anaeróbio de Fluxo Contínuo (Continuous Stirred-Tank Reactor)		
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (Upflow anaerobic sludge blanket)		
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão (0°C e 1atm)		
DQO	Demanda Química de Oxigênio		
AVT	Ácidos Voláteis Totais		
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos		
USP	Universidade de São Paulo		
IMT	Instituto Mauá de Tecnologia		

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolo	Denominação	Unidade
V_{u}	Volume útil do reator	(L)
V _R	Volume de meio líquido total no reator	(L)
V _A	Volume de água residuária alimentado por ciclo	(L)
V _{Res}	Volume de meio líquido residual no reator após a descarga	(L)
t _C	Tempo de ciclo	(h)
Ν	Número de ciclos por dia	(ciclos.d ⁻¹)
C _{MO}	Concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
C _{MOT}	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
C _{MOF}	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de DQO	(mgDQO.L ⁻¹)
E _{MOT}	Eficiência de remoção da matéria orgânica não filtrada na forma de DQO	(%)
$\mathcal{E}_{\mathrm{MOF}}$	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de DQO	(%)
C _c	Concentração de matéria orgânica afluente na forma de carboidratos	(mgCarboidrato.L ⁻¹)
C _{CT}	Concentração de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos	(mgCarboidrato.L ⁻¹)
C _{CF}	Concentração de matéria orgânica filtrada na forma de Carboidrato	(mgCarboidrato.L ⁻¹)
ε _{ct}	Eficiência de remoção de matéria orgânica não filtrada na forma de carboidratos	(%)
E _{CF}	Eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada na forma de carboidratos	(%)
COVA _{MO}	Carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
COEA _{MO}	Carga orgânica específica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de DOO	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
COVR _{MO}	Carga orgânica volumétrica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(%) (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
COER _{MO}	Carga orgânica específica removida em termos de matéria orgânica na forma de DQO	(gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
COVA _C	Carga orgânica volumétrica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)
COEA _C	Carga orgânica específica aplicada em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
COVR _C	Carga orgânica volumétrica removida em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)
COER _C	Carga orgânica específica removida em termos de matéria orgânica na forma de carboidratos	(gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
pH	Potencial hidrogeniônico	(u)
AP	Alcalinidade parcial	(mgCaCO3.L ⁻¹)
AI	Alcalinidade intermediária	(mgCaCO3.L ⁻¹)
AT	Alcalinidade total	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
AB	Alcalinidade a bicarbonato	(mgCaCO3.L ⁻¹)
AVT	Ácidos voláteis totais	(mgHAc.L ⁻¹)
EtOH	Concentração de etanol	(mg.L ⁻¹)
ButOH	Concentração de n-butanol	$(mg.L^{-1})$

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HAc	Concentração de ácido acético	$(mg.L^{-1})$
HPr	Concentração de ácido propiônico	$(mg.L^{-1})$
HIsoBut	Concentração de ácido iso-butírico	$(mg.L^{-1})$
HBut	Concentração de ácido butírico	$(mg.L^{-1})$
HIsoVal	Concentração de ácido iso-valérico	$(mg.L^{-1})$
HVal	Concentração de ácido valérico	$(mg.L^{-1})$
HCa	Concentração de ácido capróico	$(mg.L^{-1})$
ST	Sólidos totais	$(mg.L^{-1})$
SVT	Sólidos voláteis totais	$(mg.L^{-1})$
SST	Sólidos suspensos totais	$(mg.L^{-1})$
SSV	Sólidos suspensos voláteis	$(mg.L^{-1})$
SDT	Sólidos dissolvidos totais	$(mg.L^{-1})$
SSF	Sólidos suspensos fixos	$(mg.L^{-1})$
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis	$(mg.L^{-1})$
SDF	Sólidos dissolvidos fixos	$(mg.L^{-1})$
$M_{SI+B} \\$	Massa de suporte inerte e biomassa do reator	(g)
m _{SI+B}	Massa da amostra de suporte inerte e biomassa do reator	(g)
m _{ST}	Massa de sólidos totais da amostra de biomassa	(g)
m _{SVT}	Massa de sólidos voláteis totais da amostra de biomassa	(g)
M_{SVT}	Massa de sólidos voláteis totais no interior do reator	(g)
Cx	Massa de sólidos voláteis totais por volume de meio líquido	$(g.L^{-1})$
$C_{X'}$	Massa de sólidos voláteis totais por massa de material Suporte	$(g.g^{-1})$
V_{G}	Volume de biogás nas CNTP	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)
V_{CH4}	Volume de metano nas CNTP	(mL-CH4CNTP.ciclo ⁻¹)
C _{CH4}	Concentração de metano no biogás	(mmolCH4.ciclo ⁻¹)
C _M	Concentração de metano no meio líquido do reator	(mmolCH4.L ⁻¹)
C _{CO2}	Concentração de gás carbônico no biogás	(mmolCO2.ciclo ⁻¹)
X_{CH4}	Percentagem de metano no biogás	(%)
X_{CO2}	Percentagem de gás carbônico no biogás	(%)
Pa	Pressão do ar no local da medição	(mbar)
P_V	Pressão parcial de vapor d'água	(mbar)
P_N	Pressão normal (1013,25 mbar)	(mbar)
T_N	Temperatura normal (273,15 K)	(K)
Ta	Temperatura no local da medição	(K)
n _{CH4}	Vazão molar diária de metano	(mmolCH ₄ .d ⁻¹)
PrM	Produtividade molar de metano volumétrica	(molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)
PrME	Produtividade molar de metano específica	(molCH4.kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
PrV	Produtividade volumétrica de metano volumétrica	(molCH4.m ⁻³ .d ⁻¹)
PrVE	Produtividade volumétrica de metano específica	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)
RMCR	Rendimento molar entre metano produzido e matéria orgânica consumida	(mmolCH _{4.} gDQO-1)

1 II	NTRODUÇÃO	1
2 C	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo geral	3
2.2	Objetivos específicos	3
3 R	REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1	Etanol	4
3.2	Vinhaça	5
3.3	Produção de metano em reatores anaeróbios	9
3.	.3.1 Digestão anaeróbia e metano	9
3.	.3.2 Modelo cinético da rota metabólica	10
3.	.3.3 Reatores anaeróbios tratando vinhaça	11
3.4	Reator anaeróbio operado em batelada sequencial	13
3.5	Considerações finais	15
4 N	MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1	Ansbbr com biomassa imobilizada e agitação mecânica	16
4.2	Água Residuária	17
4.3	Inóculo	18
4.4	Suporte inerte da biomassa anaeróbia e procedimento de imobilização	18
4.5	Análises físico-químicas	19
4.6	Fundamentos teóricos dos indicadores de desempenho	23
4.7	Fundamentos teóricos do modelo cinético para a produção de metano	25
4.8	Estimativa de produção energética	27
4.9	Procedimento experimental da operação do reator	
4.	.9.1 Etapa I: Ativação e Adaptação da Biomassa	
4.	.9.2 Etapa II: Otimização	31
4.	93 Etapa III: Estratégia de alimentação	

SUMÁRIO

5	R	ESULTADOS E DISCUSSÃO	. 32
5	.1	Etapa I – Ativação e adaptação da biomassa	. 32
	5.1	1.1 Fase I – Ativação do lodo	. 32
	5.1	1.2 Fase II – Adaptação do lodo	. 36
	5.1	1.3 Consideração geral da Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)	65
5	5.2	Etapa II – Otimização	. 72
	5.2	2.1 Condição B5 (5000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	. 72
	5.2	2.2 Condição B6 (6000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	. 74
	5.2	2.3 Condição B7 (7000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	. 80
	5.2	2.4 Condição B8 (8000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	. 86
	5.2	2.5 Condição B9 (9000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	. 92
	5.2	2.6 Condição B10 (10000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	. 98
	5.2	2.7 Condição B12 (12000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	104
	5.2	2.8 Condição B14 (14000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	110
	5.2	2.9 Condição B17 (17000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)	116
	5.2	2.10Condição B20 (20000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada)1	122
5	.3	Etapa III – estratégia de alimentação	128
	5.3	3.1 Condição BA20 (20000 mgDQO.L ⁻¹ ; Batelada alimentada)	128
5	.4	Análise comparativa dos resultados	134
	5.4	4.1 Análise dos resultados da Etapa II - Otimização	134
	5.4	4.2 Análise dos resultados da Etapa II – Estratégia de alimentação	146
5	5.5	Estimativa de produção de energia	154
5	.6	Análise Microbiológica	155
5	.7	Análise comparativa com a literatura	159
6	C	ONCLUSÃO1	162
7	SI	UGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	164
8	R	EFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	165

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais inerentes à exploração e uso de combustíveis fósseis dão espaço para o desenvolvimento de biocombustíveis, como o etanol que pode ser obtido a partir de diversas fontes (WILKIE *et al.*, 2000, GAMBOA *et al.*, 2011). No Brasil, a produção é oriunda da cana-de-açúcar, dentre vários fatores o clima e extensão territorial facilitam esse cultivo. Em relação a etanol produzido, em 2016 o volume foi acima de 30 bilhões de litros (CONAB, 2016). No entanto, as usinas sucroalcooleiras enfrentam problemas para na destinação final dos subprodutos do processo de destilação do álcool, sendo a vinhaça o resíduo mais agressivo, pois para cada litro de etanol produzido são gerados de 12 a 15 litros de vinhaça (ROSSETTO, 2004; SANTOS *et al.*, 2013).

Devido às características da composição da vinhaça, a prática muito utilizada no Brasil é da fertirrigação no solo. Um agravante é que seu uso em longo prazo pode promover mudanças nas propriedades físicas do solo por dois diferentes aspectos: (i) aumentar a capacidade de infiltração da água no solo, favorecendo assim a lixiviação de íons e contaminação do lençol freático; e (ii) reduzir a velocidade de infiltração e aumentar a velocidade de escoamento, o que resulta na possibilidade de contaminação das águas superficiais (SILVA et al., 2007). Assim, estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de processos de tratamento da vinhaça no intuito de promover o aproveitamento da energia contida nesse resíduo na forma de hidrogênio e metano, sem perder o potencial fertilizante. Dentre as alternativas de adequação ambiental está o tratamento biológico que inclui a conversão da matéria orgânica em biogás por reatores anaeróbios (KENNEDY et al., 1991). Portanto, além de remover a matéria orgânica presente no efluente, é possível gerar bioenergia do processo. Considerando o objetivo do controle da poluição ambiental com a adequação de alguns dos resíduos gerados no agronegócio importantes do Brasil (produção de laticínios - soro, produção de biodiesel - glicerina, e produção de etanol – vinhaça) para a disposição no ambiente, verifica-se na literatura estudos que utilizam a tecnologia com modo de operação descontínua com o intuito de viabilizar a obtenção de energia a partir do metano/hidrogênio gerado (YANG et al., 2008; SELMA et al., 2010; BEZERRA et al., 2011; LOVATO et al., 2012; SILVA et al., 2013; MANSSOURI et al., 2013; SANTOS et al., 2014; LULLIO et al., 2014; INOUE et al., 2014; LIMA et al., 2015; BRAVO et al., 2015; LOVATO et al., 2015; SOUZA et al., 2015).

Na tecnologia com modo de operação descontínua, verifica-se que estudos buscam avaliar a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada (AnSBBR) ao tratamento de efluentes industriais visando à remoção de matéria orgânica e produção de bioenergia. Vale destacar que no tratamento anaeróbio aplicado à vinhaça, a temperatura ainda é um desafio, pois no processo de destilação a vinhaça atinge a temperatura de aproximadamente 90 °C, chegando no sistema de tratamento com a temperatura elevada, sendo necessário realizar seu resfriamento para utilizar o tratamento biológico em condições mesofílica (RIBAS *et al.*, 2009). Através de um modelo cinético da rota metabólica é possível compreender melhor sobre as reações e os microrganismos que participam das biotransformações que ocorrem no interior do reator.

Nesse contexto, esse trabalho visou o estudo da viabilidade biotecnológica do sistema composto por reator anaeróbio operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR) em condições termofílicas aplicado ao tratamento de vinhaça para a produção de metano. Em que a justificativa principal deste estudo se baseia na análise do comportamento desta tecnologia com modo de operação descontínua em condições termofílicas relacionada ao controle operacional (etapas de alimentação, reação e descarga), à flexibilidade no modo de alimentação definida pelo tempo de enchimento (batelada / batelada alimentada), à adequação a diferentes volumes disponíveis e diferentes períodos de interrupção da produção, às principais limitações devido à possibilidade de sobrecarga e a consequente inibição e/ou seleção microbiana, e a menor produtividade pelo intrínseco comportamento transiente devido à necessidade de sequenciais operações de carga-descarga. Assim as informações de escopo científico e tecnológico obtidas nesse estudo em escala de laboratório fornecerão importantes subsídios para projetos desses reatores em escala plena.

2 OBJETIVOS

2.1 **OBJETIVO GERAL**

Avaliar a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada sequencial com agitação mecânica e biomassa imobilizada (AnSBBR) em condições termofílicas (55°C) à produção de metano pelo tratamento de vinhaça.

2.2 **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analisar a viabilidade tecnológica do reator AnSBBR ao tratamento da vinhaça em condições termofílicas;
- Verificar a estratégia de partida do reator;
- Verificar a influência de diferentes cargas orgânicas (obtidas por diferentes concentrações afluente);
- Verificar a influência do tempo de enchimento (batelada e batelada alimentada);
- Ajustar um modelo cinético aos dados experimentais de consumo de substrato, de produção e consumo de compostos intermediários e geração de metano e dióxido de carbono;
- Estimar a geração de energia no aumento de escala.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ETANOL

O etanol pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas que contenha fontes de sacarose, amido, celulose e inulina (WILKIE *et. al.*, 2000, GAMBOA *et. al.*, 2011). A sacarose pode ser encontrada em culturas de cana-de-açúcar, beterraba, sorgo sacaríneo, uva. O amido é encontrado em cereais como milho, trigo, mandioca e batatas. A celulose pode ser retirada de diversas fontes como bagaço de cana, palha de trigo, casca de aveia, madeiras em geral. A inulina é encontrada em leveduras. No entanto, no Brasil grande parte do etanol produzido utiliza a cana-de-açúcar como matéria-prima, por possuir um território extenso para plantio e clima favorável para seu cultivo.

O governo brasileiro lançou na década de 1970 o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) que visava incentivar a produção de álcool no país e diminuir a importação de combustíveis fósseis, tal programa foi desenvolvido em duas fases: produzir e adicionar o álcool anidro na composição da gasolina e produzir o álcool hidratado (ANDRADE, 2009). A partir de 1985, com o alto preço do petróleo, houve aumento significativo no consumo de etanol no país, tornando o mercado mais atrativo. Com isso, houve aumento no número de automóveis movidos a álcool fabricados no Brasil, chegando a 90% dos automóveis (BARROS, 2007).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, produzindo 665,6 milhões de toneladas na safra 2015/16 (CONAB, 2016) ocupando o segundo lugar na produção mundial de açúcar e etanol. Pode-se observar na Figura 3.1 que, em 20 anos, o Brasil duplicou sua produção de etanol, chegando a 30,5 bilhões de litros de etanol na safra 2015/16 (CONAB, 2016; UNICA, 2017), com crescimento 4,9% superior a safra passada (BRASIL, 2016). Desses, 1,79 bilhão de litro utilizado para exportação, o que movimenta mais de US\$ 896 milhões para a economia interna (UNICA, 2017).



Figura 3.1 – Evolução do volume de etanol produzido no Brasil desde 1981 até 2016

Fonte: Adaptado de UNICA, 2017.

No entanto, com acréscimo na produção brasileira de etanol houve a necessidade de expandir as áreas destinadas ao cultivo da cana-de-açúcar, passado de 4,8 milhões de hectares em 1996 (UNICA, 2017) e chegando a mais de 8 milhões de hectares na safra 2015/2016 (CONAB, 2016). Com essa expansão, os problemas ambientais aumentaram tanto para as áreas de plantio quanto para as cidades vizinhas, principalmente no que se refere às aplicações de defensivos agrícolas (KOHLHEPP, 2010) e, concomitante a isso, houve o agravo da geração dos subprodutos da produção de etanol, como a vinhaça.

3.2 VINHAÇA

A vinhaça é um líquido de cor escura, devido a formação de melanoidinas, açúcares superaquecidos e furfurais de hidrólise ácida, apresenta elevada concentração de matéria orgânica, sólidos totais e nutrientes, por ser gerada do processo de destilação do etanol pode alcançar temperatura de 90°C (VLISSIDIS, 1993; WILKIE, 2000; RIBAS et al., 2009). Na Figura 3.2 é mostrado um fluxograma simplificado do processo de produção do açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar. Seu volume varia de 12 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol produzido, dependendo tipo e da eficiência do processo produtivo (ROSSETO, 2004, SANTOS et al., 2013). Além do volume, esses fatores influenciam na característica desse efluente. Na Tabela 3.1 apresenta algumas das variações na composição da vinhaça gerada a partir de diferentes matérias-primas.



Figura 3.2 - Fluxograma simplificado do processo de produção do etanol utilizando cana-de-açúcar **Cana-de-açúcar**

Fonte: Adaptado de Moraes et al., (2015).

Tabela 3.1 –	Composição da	vinhaça a j	partir de diferente	s matérias-primas
	1 5	5 I		

Parâmetros	Xarope Cana-de-açúcar ¹	Melaço Cana-de-açúcar ¹	Melaço Beterraba ²	Vinho ²	Figo ²
pH (u)	4,0	4,4	4,3	4,2	3,6
DQO $(g.L^{-1})$	25 - 30,4	84,9 - 95	55	16,3	20,4
Sulfato (g.L ⁻¹)	-	-	3,5	0,12	0,9
K (g.L ⁻¹)	1,73 - 1,95	4,9 - 11	-	-	-
$P(g.L^{-1})$	0,07 - 0,1	0,001 - 0,19	-	-	0,17
N (g.L ⁻¹)	0,01 - 0,06	0,15 - 1,2	4,75	0,65	-
Sólidos Totais (g.L ⁻¹)	68	-	95	36,6	48,5
Sólidos Orgânicos (g.L ⁻¹)	52	47	1,95	1,1	-

Fonte: ¹ CORTEZ et. al., 1997; WILKIE et. al., 2000; BAEZ-SMITH, 2006; GAMBOA, et. al, 2011. ²VLISSIDIS et. al., 1993.

A destinação final mais adotada é da disposição da vinhaça no solo, que atua como fertilizante por conter elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, além de ser uma prática que requer pouco investimento (LAIME *et al.*, 2011). A legislação permite que a vinhaça seja usada para essa finalidade, desde que atendidas algumas condições, por exemplo, o armazenamento adequado, não aplicar nas proximidades de áreas de preservação permanente e monitorar água e solo (CETESB, 2015). Todavia, estudos comprovam que sua aplicação *in natura* e de forma não controlada pode promover mudanças nas propriedades físicas do solo: (*i*) aumentar a capacidade de infiltração da água no solo, favorecendo assim a lixiviação de íons e contaminação do lençol freático; (*ii*) reduzir a velocidade de infiltração e aumentar a velocidade de escoamento, o que resulta na possibilidade de contaminação das águas superficiais (SILVA *et al.*, 2007), (*iii*) causar problemas na emergência e desenvolvimento inicial de plântulas (RAMOS *et al.*, 2008).

Além da fertirrigação como destinação da vinhaça (Figura 3.3), o processo de evaporação permite seu uso concentrado, incorporado no concreto da construção civil, na fabricação de alimentos para animais e para combustão e o tratamento biológico que possibilita a obtenção de biogás (ROBERTIELLO, 1992; ZENG *et al.*, 2009; CRUZ, 2001, CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013).

O tratamento biológico por reator anaeróbio possui baixo custo de operação quando comparado a outros tipos de tratamentos, consegue tratar efluentes com alto poder poluente, permite a recuperação energética, tendo como biogás produto final da digestão anaeróbia (RIBAS *et al.*, 2009; CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013). Depois de tratado o efluente sai do sistema com as características nutritivas conservadas, uma vez que essa tecnologia não é eficiente para a remoção de nutrientes (SANTOS *et al.*, 2013; BARROS, 2016). Outra vantagem é que esses reatores são flexíveis quanto a composição da água residuária. Wilkie *et al.* (2000) observou que durante a digestão anaeróbia a maior parte da matéria orgânica biodegradável é removida, permanecendo os compostos nutritivos no efluente. Santos (2013) em seu estudo comparativo de diferentes substratos fertilizantes comprovou que a vinhaça melhorou o cultivo de uma espécie de microalga utilizada na produção de biodiesel.



Figura 3.3 – Esquema com algumas alternativas para destinação final da vinhaça

Fonte: Adaptado de Christofoletti et al., (2013).

Estudos realizados utilizando diferentes configurações de reatores comprovaram sua eficácia no tratamento de efluentes do setor de biocombustíveis. España-Gamboa *et al.* (2012) aplicaram vinhaça com diferentes concentrações em um reator UASB e obtiveram 69% de eficiência na remoção da matéria orgânica aplicando uma COVA de 14kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Barros *et al.* (2016) atingiram 80% de remoção de matéria orgânica utilizando um UASB no tratamento da vinhaça com concentração variando de 17 a 24 gDQO.L⁻¹. Ademais foi constatada alta produção de metano como produto nos estudos.

Efluentes de processos como a destilação de etanol e produção de biodiesel geram efluentes que apresentam temperaturas elevadas, assim, quando aplicado o tratamento em condição mesofílica (faixa de 30°C) é necessário realizar o resfriamento prévio desse efluente. Se aplicado um reator anaeróbio em condição termofílica para esse tipo de efluente a etapa de resfriamento é dispensada, além de ser possível aproveitar a energia contida no efluente, potencializar a produtividade de metano e fator de rendimento entre metano gerado e substrato consumido (VLISSIDIS, 1992; SONG *et al.*, 2004; TATARA *et al.*, 2005; UENO *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2008; FERRAZ JÚNIOR *et al.*, 2016).

Em processos termofílicos, as altas temperaturas aceleram as velocidades de reações químicas e biológicas, porém deve-se ser respeitada a faixa ótima de temperatura do crescimento dos microrganismos responsáveis pelas biotransformações (VAN LIER, 1995; RIBAS, 2006). Existem poucas plantas de tratamento que utilizam de reatores anaeróbios operados em condição termofílica para tratar a vinhaça, porém estudos comprovam que na

temperatura termofílica tanto a degradação quanto a estabilização da matéria orgânica é mais rápida em relação ao lodo mesofílico (LANTING *et al.*, 1989, WOHLT *et al.*, 1990).

3.3 PRODUÇÃO DE METANO EM REATORES ANAERÓBIOS

3.3.1 Digestão anaeróbia e metano

A digestão anaeróbia é um processo natural em que a matéria orgânica é convertida principalmente em metano e dióxido de carbono pela interação de diferentes populações microbianas. As arqueias metanogêneas são microrganismos capazes de produzir metano, pois atuam na etapa final da decomposição dos compostos orgânicos. São encontradas em abundância em pântanos, em sistemas de tratamento de resíduos, biodigestores e aterro sanitários. É possível prever o potencial de metano produzido da decomposição da matéria orgânica pela Equação (3.1) (MCCARTY, 1982).

$$C_nH_aO_b + (n - a/4 - b/2) H_2O \rightarrow (n - a/8 + b/4) CO_2 + (n + a/8 - b/4) CH_4$$
 (3.1)

O processo da digestão pode ser simplificado (Figura 3.4) em três fases: (i) a hidrólise de compostos orgânicos complexos para compostos orgânicos simples com cadeias mais curtas (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos) e convertidos a ácidos orgânicos voláteis (ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e álcoois) pelas bactérias hidrolíticas fermentativas; (ii) a acetogênese, em que os ácidos orgânicos oxidados a acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, participam dessa fase as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio; e (iii) a metanogênese em que as metanogênicas acetoclástica produtoras de hidrogênio consomem o acetato e as hidrogenotróficas consomem o hidrogênio presente no meio e como produto tem a o metano e dióxido de carbono (MCCARTY, 1981; STAMS *et al.*, 2009).



Figura 3.4 – Esquema simplificado da digestão anaeróbia de resíduo biodegradável

Fonte: Chandra et al. (2012), adaptado de MCCARTY (1964).

Ribas *et al.* (2009) caracterizaram a biomassa de um reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano a temperatura de 55°C inoculado com lodo mesofílico. Foram observadas células de *Methanosaeta* quando aplicada carga de até 2,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e predominância de *Methanosarcina* quando a carga era acima de 3,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹.

3.3.2 Modelo cinético da rota metabólica

A digestão anaeróbia de compostos orgânicos ocorre devido a interação de diversos grupos de microrganismos, principalmente os acidogênicos e metanogênicos, que diferem entre si em relação a morfologia, necessidades nutricionais, cinética de crescimento e resistência ao meio em que vivem. Modelos cinéticos foram desenvolvidos visando maior entendimento sobre as biotransformações e rotas metabólicas da digestão anaeróbia em reatores.

Rodrigues *et al.* (2004) propuseram um modelo cinético simplificado da atividade anaeróbia para compreender o efeito da agitação na performance do reator, usando parâmetros cinéticos aparentes de primeira ordem baseado nas concentrações de substrato e ácidos voláteis totais.

Lullio *et al.* (2014) ajustou um modelo cinético para um AnSBBR tratando efluente de um outro AnSBBR utilizado para geração de hidrogênio, em que foi possível confirmar as vantagens em utilizar um sistema de dois estágios para geração de metano. Almeida *et al.* (2017) desenvolveram um modelo cinético da rota metabólica para um reator AnSBBR operado em condição termofílica tratando vinhaça, em que foi confirmada a boa performance do reator para carga orgânica de até 10000 mgDQO.L⁻¹.

3.3.3 Reatores anaeróbios tratando vinhaça

Conforme apresentado anteriormente, o tratamento da vinhaça por meio de reatores anaeróbios é uma alternativa adequada quando se busca a adequação ambiental e recuperação de energia. Vários autores avaliaram o uso de diferentes configurações de reatores utilizando essa água residuária (Tabela 3.2) para remover a matéria orgânica e obter hidrogênio e metano. Souza *et al.* (1992) operaram um UASB em escala semi-industrial em condição termofílica, alcançando 72% de eficiência de remoção com COVA de 30 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Harada *et al.* (1993) estudaram o comportamento do lodo anaeróbio a temperatura de 55°C e 65°C e observaram estabilidade de 34 kgDQO.L⁻³.d⁻¹ e 16kgDQO.m⁻³.d⁻¹, respectivamente. Harada *et al.* (1995) estudaram a eficiência em remoção de DQO e DBO de um reator UASB tratando vinhaça variando o tempo de ciclo. A COVA foi de 19-24kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Resultaram de 39-67% de remoção de DQO e valores acima de 80% para remoção de DBO, o que comprovou que o reator termofílico remove a matéria biodegradável.

Buitron *et al.* (2010) operaram um reator UASB em condições mesofílica variando o tempo de retenção hidráulico alcançaram máximo de 64 % de remoção de DQO a uma COVA de 5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, a baixa eficiência de remoção foi atribuída a elevada concentração de ácidos voláteis. Wilkie, *et al.* (2000) estudaram sobre o desempenho de reatores UASB em condições mesofílica e termofílica tratando vinhaça e concluíram que o reator termofílico atinge melhores resultados em remoção de matéria orgânica biodegradável quando aplicada alta carga orgânica. Luo *et al.* (2010) comparou o CSTR tratando vinhaça de mandioca em condições mesofílica e termofílica. A COVA máxima foi de 13 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e 3,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, respectivamente. O rendimento máximo de hidrogênio foi de 56,6 mL-H₂.g⁻¹SV e de metano foi de 249 mL-CH₄.g⁻¹SV. Ferraz *et al* (2016) compararam o desempenho de um reator UASB e um sistema composto por APBR seguido por UASB em condição termofílica para o tratamento da vinhaça e produção de energia e observaram eficiência de remoção de matéria orgânica acima de 70% para os dois sistemas e eficiência energética de 36 W e 46 W pelo aproveitamento do biogás gerado nos reatores UASB em estágio único e em dois estágios, respectivamente.

Reator	Vinhaça	Característica	Biogás	Referência
USBB	Melaço da beterraba; uva passa; vinho; figo.	Termofílico	Metano	VLISSIDIS (1992)
UASB	Melaço de cana de açúcar	Termofílico	-	HARADA et al. (1995)
UASB	Cana-de-açúcar	Termofílico	Metano	SOUZA et al. (1992)
AFBR	Beterraba	Mesofílico	Metano	POLANCO et al. (2001)
AnSBBR	Cana-de-açúcar	Termofílico	Metano	RIBAS et al. (2006)
UASB	Cana-de-açúcar	Termofílico	-	VIANA (2006)
UASB	Tequila	Mesofílica	Metano	BUITRÓN et al. (2010)
CSTRs	Mandioca	Mesofílico Termofílico	Hidrogênio Metano	LUO et al. (2011)
UASB	Cana-de-açúcar	Mesofílico	Metano	LONGO (2015)
AnSBBR	Cana-de-açúcar	Mesofílico	Metano	ALBANEZ et al. (2014)
AFBR	Cana-de-açúcar	Termofílico	Hidrogênio	SANTOS et al. (2014)
APBR	Cana-de-açúcar	Termofílico	Hidrogênio	FERRAZ JR et al. (2014)
AnSBBR	Cana-de-açúcar	Mesofílico	Metano	ALMEIDA et al. (2015)
UASB	Cana-de-açúcar	Termofílico	Hidrogênio Metano	FERRAZ JR et al. (2015)
UASB	Cana-de-açúcar	Mesofílico	Metano	BARROS et al. (2016)

 Tabela 3.2 - Tratamento de efluentes por meio de diferentes reatores anaeróbios

USBB - Upflow Sludge Bed Bioreactor; UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket; AFBR – Anaerobic fluidized bed reactor; ASBR - Anaerobic Sequencing Batch Reactor; CSTR – Continuous Stirred-Tank Reactor; AnSBBR - Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor.

No trabalho realizado por Ribas (2006) foi verificado que a condição mesofílica de um AnSBBR tratando vinhaça obteve melhores resultados em relação a termofílica. O reator mesofílico apresentou eficiência de 79% na remoção de DQO quando aplicada carga máxima de 36 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, sendo que o termofílico alcançou 46% de eficiência de remoção com carga máxima de 5,7 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Esses valores são muito inferiores aos encontrados na literatura. Almeida *et al.* (2017) operou um reator similar somente em condição mesofílica e demonstrou que o aumento da carga orgânica afluente melhorou a produtividade de metano, alcançando melhor rendimento na conversão da matéria orgânica a metano (123,4 molCH4.m⁻³.d⁻¹) com COVA de 10 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e eficiência de remoção de 88%. Albanez *et al.* (2014) estimou o aumento de escala de um reator AnSBBR em condição mesofílica por meio dos dados obtidos em ensaios: com COVA de 5,54 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ 83% de remoção da DQO e rendimento de metano em 9,47 molCH4.kg⁻¹DQO.

3.4 REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADA SEQUENCIAL

O tratamento do efluente da indústria sucroalcooleira por reator anaeróbio operado em batelada sequencial é uma alternativa interessante, pois essa configuração é bastante flexível quanto a alimentação do reator. O ciclo do reator anaeróbio operado em batelada sequencial compreende quatro etapas: (*i*) alimentação, que pode ter o tempo de enchimento variável, definindo a estratégia de enchimento em batelada e/ou batelada alimentada; (*ii*) tratamento propriamente dito, por meio das biotransformações dos constituintes da água residuária por microrganismos; (*iii*) sedimentação quando a biomassa se encontrar na forma granulada (ASBR), sendo essa etapa dispensada quando tratar de biomassa imobilizada em suporte inerte (AnSBBR); e (*iv*) descarga, com retirada do líquido tratado (DAGUE *et al.*, 1992; FERNANDES *et al.*, 1993; RATUSZNEI *et al.*, 2000; ZAIAT *et al.*, 2001).

As etapas de operação de reatores anaeróbios com biomassa imobilizada consistem, inicialmente, da alimentação (batelada alimentada ou batelada, caso o tempo de enchimento em relação ao tempo de ciclo seja ou não significativo, respectivamente), do tratamento em si pelas biotransformações dos substratos contidos na água residuárias pelo metabolismo dos microrganismos e da descarga (ZAIAT *et al.*, 2001). Uma das principais vantagens deste tipo de configuração é a sua flexibilidade de operação, além do baixo custo de instalação, sua segurança e o maior controle sobre a qualidade do efluente (LOVATO *et al.*, 2016).

Diversas variáveis de processo interferem sobre a estabilidade desses reatores:

(*i*) <u>tipo de mistura</u>, que pode ser por agitação mecânica (MICHELAN *et al.*, 2009; NOVAES *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2013; LULLIO *et al.*, 2014), recirculação da fase líquida (BEZERRA *et al.*, 2009; LOVATO *et al.*, 2016) ou da fase gasosa, cada qual com sua qualidade, sendo interessante destacar que apesar de possível, a recirculação da fase gasosa é muito pouco utilizada, uma vez que este tipo de agitação gera problemas como a liberação de ácidos voláteis presentes na solução ou a mistura proporcionada é insuficiente no caso de pouca produção de gás, como quando se utiliza substratos com baixa carga orgânica (ZAIAT *et al.*, 2001);

(*ii*) <u>estratégia de alimentação</u>, pois variações no tempo de enchimento permitem amortecer o efeito de maiores cargas orgânicas ou variações significativas, uma vez que as concentrações podem ser mantidas em valores reduzidos no interior do reator como decorrência do controle da vazão afluente, ou seja, o efeito da inibição é minimizado (RODRIGUES *et al.*, 2011);

(iii) <u>carga orgânica aplicada</u>, pois quanto maior a disponibilidade de substrato para a comunidade acidogênica, maior a produção de ácidos e, consequentemente, maior a disponibilidade de acetato e maior a produtividade de metano no reator, sendo necessário o conhecimento do limite metabólico do reator em assimilar a matéria orgânica disponibilizada na alimentação para manter a estabilidade do sistema (BEZERRA *et al.*, 2009).

Desde seu desenvolvimento em 1993, os reator operado anaeróbio em batelada sequencial com biomassa granular (ASBR) e imobilizada (AnSBBR) tem sido foco de estudo utilizando diferentes substratos. Em estudos do ASBR, Sung e Dague (1995) avaliaram o desempenho do reator no tratamento de leite em pó, Brito *et al.* (1997) verificaram o efeito da recirculação da fase líquida tratando água residuária de baixa carga, Zhang *et al.* (2000) observaram a influência da temperatura tratando efluente com dejeto animal, Kim *et al.* (2005) analisaram a geração de biohidrogênio tratando efluente a base de sacarose, Mockaitis *et al.* (2006) analisou o efeito da carga orgânica e alcalinidade tratando soro de leite Michelan *et al.* (2009) verificaram o efeito do tipo de escoamento e da velocidade do rotor tratando água residuária sintética. Ferraz et al (2015) analisou a produção de hidrogênio tratando vinhaça.

Nos estudos utilizando o AnSBBR, Ratusznei *et al.* (2000) introduziram a configuração com biomassa imobilizada utilizando esgoto de baixa carga. Ramos *et al.* (2003) analisaram o efeito da velocidade superficial na transferência de massa utilizando efluente de baixa carga. Borges *et al.* (2004) verificaram o tempo de enchimento utilizando água residuária de baixa carga. Mohan *et al.* (2007) verificaram o efeito da recirculação tratando água residuária hipersalina. Bezerra *et al.* (2007) estudaram o efeito da carga orgânica, carga de choque e da alcalinidade tratando soro de queijo. Archiha *et al.* (2010) analisaram a remoção de sulfato do esgoto doméstico. Rodrigues *et al.* (2011) estudaram o efeito do tempo de enchimento e carga orgânica utilizando efluente industrial. Albanez *et al.* (2015) estudaram a otimização, rota metabólica e aumento de escala utilizando efluente contendo melaço e vinhaça. Lovato *et al.* (2015) observou o efeito da carga orgânica e estratégia de alimentação para produção de hidrogênio tratando glicerina. Almeida *et al.* (2017) verificaram a influência da carga orgânica, estratégia de enchimento e temperatura tratando vinhaça.

O tratamento termofílico da vinhaça é indicado por dispensar a etapa de resfriamento do efluente, que deve ser implantada caso se opere o reator em condição mesofílica, uma vez que a vinhaça chega a estação de tratamento com uma temperatura adequada (60°C).

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conteúdo abordado por essa revisão sobre a problemática da vinhaça ser um efluente com alto poder poluente gerado a partir do processo de destilação do etanol em elevadas proporções em relação ao etanol produzido e receber atualmente destinação final que permite questionar sobre sua eficácia. No Brasil a técnica mais utilizada é a da fertirrigação da vinhaça no solo, sendo que Santos *et al.* (2013) reportaram contaminação do Aquífero Bauru (SP, Brasil) pela infiltração da vinhaça. Além da questão da poluição ambiental, a variedade nas possibilidades de se reutilizar a vinhaça são incentivos para a busca de novas tecnologias de tratamento. Nesse contexto, pesquisas voltadas ao tratamento de efluentes da indústria de biocombustíveis por reatores anaeróbios operados em batelada sequencial mostraram resultados promissores para a adequação ambiental e recuperação de energia desses efluentes. Vale ressaltar que esse tipo de reator é indicado para efluentes com altas cargas poluidoras que são gerados intermitentemente, sendo que as propriedades nutritivas contidas no efluente são conservadas, ou seja, a vinhaça mesmo depois do tratamento ainda possui características que permitirá o seu uso como fertilizante.

Esses reatores anaeróbios operados em batelada seguencial vêm sendo estudados por grupos de pesquisa da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP) e da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT). Os projetos visam à otimização do biorreator convencional e de novas propostas de configurações que viabilize a aplicação do sistema em escala plena. Nesse contexto, foram encontrados poucos trabalhos focados ao tratamento termofílico da vinhaça por meio de reatores em batelada sequencial, portanto ainda não são bem definidas as configurações que oferecem o melhor desempenho e estabilidade operacional. Ribas (2006) e Almeida et al. (2017) utilizaram um reator AnSBBR para o tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar em condições mesofílicas, alcançando resultados satisfatórios de remoção de DQO e produção de metano. Ambos relataram que o aumento da COVA melhorou o funcionamento do reator, que se mostrou estável. Esses autores também estudaram o desempenho do reator quando operados em condição termofílica e obtiveram resultados baixos nos parâmetros analisados. Dessa maneira, justifica-se o objetivo desse trabalho visando a aplicação do reator AnSBBR em condição termofílica para o tratamento da vinhaça e geração de metano, sendo analisada a influência do aumento de carga e a da estratégia de alimentação no desempenho do reator.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ANSBBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA E AGITAÇÃO MECÂNICA

A Figura 4.1 apresenta o esquema e na Figura 4.2 a foto do biorreator com agitação mecânica utilizado nos experimentos (modelo Bioflo III[®], fabricado pela New Brunswick Scientific Co.), formado por um frasco de vidro de 20 cm de diâmetro e de altura, com capacidade total de 6,0 L e capacidade útil de 5,6 L. O material suporte foi confinado em um cesto de aço Inox-316 perfurado de 18,0 cm de altura, 7,0 cm de diâmetro interno e 17,5 cm de diâmetro externo. A parte inferior do cilindro interno foi coberta por uma tela de aço Inox de malha fina (1 mm) de modo a reter o meio de suporte imobilizado. A agitação foi fixada em 100 rpm e implementada por motor acoplado aos 2 impelidores tipo turbina de 6,0 cm de diâmetro constituído por seis lâminas planas (padrão Rushton) e instalados a 8,0 e 16,0 cm do fundo do tanque (Michelan *et al.*, 2009).

Figura 4.1 - Esquema do AnSBBR utilizado nos experimentos (a) e detalhe dos impelidores tipo turbina com seis pás planas (b)



[Notação: 1 – Reator modelo BIOFLO III (New Brunswick Scientific Co.) com colume total de 6L (a = 29,5cm; b = 18,0cm; c = 18,0 cm); 2 – Cesto inox de retenção e material suporte da biomassa (b = 18,0cm; d = 7,0cm); 3 – Bomba de alimentação; 4 – Bomba de descarga; 5 – Sistema de agitação; 6 – Sistema de controle de temperatura (banho termostático)]. Fonte: Autora (2017).



Figura 4.2 - Banho ultratermostatizado, AnSBBR, bombas, temporizadores e reservatório da água residuária (da esquerda para direita)

Fonte: Autora (2017).

A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca Prominent modelos β e Concept, respectivamente. Um sistema de automação composto por temporizadores foi responsável pelo acionamento/parada das bombas e do agitador, de modo a programar as etapas da operação em batelada sequencial: alimentação, reação e descarga. A temperatura de 55°C foi controlada pela circulação de água na dupla parede externa do reator, cuja temperatura foi regulada por um banho ultratermostatizado (marca Marconi modelo MA-184).

4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA

A vinhaça e o melaço utilizados foram coletados do processo industrial de produção de bioetanol da Usina Furlan, localizada no estado de São Paulo e estocados a -4°C. A vinhaça *in natura* apresentou uma concentração média de 27,6 \pm 4,6 gDQO.L⁻¹ (6,2 \pm 1,8 gCarboidrato.L⁻¹). Somente na etapa da partida do reator é que foi utilizado o melaço, com concentração de 1,2 gDQO.L⁻¹. Optou-se por utilizar o melaço na codigestão da vinhaça por ser obtido da mesma matéria-prima e suas características de biodegradabilidade facilitariam a adaptação da biomassa. Conforme a etapa experimental realizada, a água residuária (ou meio) foi diluída com água do sistema de abastecimento público e também suplementada com ureia (CH₄N₂O) como fonte de nitrogênio e bicarbonato de sódio (NaHCO₃) como agente tamponante. A Tabela 4.1 descreve as quantidades de ureia, de bicarbonato de sódio e dos substratos adicionados na preparação da água residuária, a fim de se obter uma concentração em termos de DQO de 1000 mgDQO.L⁻¹.

Compostos	Quantidade*
Melaço (partida do reator)	$1,2 \text{ mg.L}^{-1}$
Vinhaça	36,2 mL.L ⁻¹
Bicarbonato de Sódio - NaHCO ₃	200 - 100 mg.L ⁻¹
$Ureia - CH_4N_2O$	5,8 mg.L ⁻¹
Água da torneira (q.s.)	1000 mL

Tabela 4.1 - Quantidade de ureia, bicarbonato e substrato adicionados na preparação da água residuária utilizada nos ensaios

*Proporções utilizadas para preparar a água residuária com valor de DQO de 1000 mg.L⁻¹.

4.3 INÓCULO

O inóculo utilizado nos experimentos foi proveniente do reator UASB termofílico da estação de tratamento de efluentes da usina de açúcar e álcool São Martinho, sediada no município de Pradópolis (SP).

4.4 SUPORTE INERTE DA BIOMASSA ANAERÓBIA E PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO

O material utilizado como suporte inerte para a imobilização da biomassa foi espuma de poliuretano cortada na forma de cubos de 1,0 cm de aresta, com densidade aparente de 23 kg/m³, porosidade próxima a 95% e isenta de aditivos e corantes. O processo de imobilização da biomassa foi seguido conforme metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994), em um recipiente, a espuma de poliuretano foi colocada em contato com o lodo anaeróbio termofílico, de forma a garantir que este envolvesse toda a espuma, permanecendo em repouso por 2 horas (Figura 4.3). Decorrido este período, as matrizes com as células aderidas foram colocadas em meio (o mesmo a ser utilizado nos experimentos) para lavagem dos sólidos fracamente aderidos. Por fim, a biomassa imobilizada foi disposta dentro cesto de inox no interior do reator. A Figura 4.3 apresenta amostras do suporte inerte antes e depois da biomassa ser inoculada.



Figura 4.3 - Fotografia da espuma de poliuretano antes (esquerda) e depois (direita) de ser inoculada

Fonte: Autora (2017).

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O monitoramento do reator foi realizado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, as concentrações de matéria orgânica nas formas não filtrada (C_{MOT} e C_{CT}) e filtrada (C_{MOF} e C_{CF} - amostra filtrada em membrana de microfibra de vidro com 0,45 µm de diâmetro nominal de abertura) como demanda química de oxigênio (DQO) e Carboidrato, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida do pH e do volume de meio alimentado/descarregado. Estas análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995), considerando também o método proposto por Dilallo e Albertson (1961), o qual foi modificado por Ripley *et al.* (1986) na determinação da alcalinidade.

Os compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (acetona, metanol, etanol, nbutanol, ácidos acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e capróico) foram analisados por cromatografia em fase gasosa com padrão externo (iso-butanol e ácido crotônico) utilizando-se um cromatógrafo Hewlett Packard[®] modelo 7890 equipado com detector de ionização de chama e coluna HP-Innowax com 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com vazão de 1,56 mL.min⁻¹ (velocidade linear constante de 41,8 cm.s⁻¹), a temperatura do injetor foi de 250°C, a razão de "*split*" de 10 ("*head-space*") e o volume de injeção de 400 µL, utilizando-se injetor automático. A temperatura do forno estava programada da seguinte forma: 2°C.min⁻¹ de 35°C à 38°C, 10°C.min⁻¹ até 75°C, 35°C.min⁻¹ até 120°C, em 120°C por 1 min, 10°C.min⁻¹ de 120°C à 170°C e em 170°C por 2 min ("*head-space*"). A temperatura do detector foi de 280°C ("*head-space*") com fluxo de hidrogênio (combustível) de 30 mL.min⁻¹, de ar sintético (comburente) de 300 mL.min⁻¹ e vazão de "*make up*" de nitrogênio de 30 mL.min⁻¹. Nessa análise o método utilizado foi por "*head-space*", com o padrão interno o ácido crotônico (na determinação de ácidos voláteis) e iso-butanol (na determinação de acetona e álcoois).

A composição do biogás formado pela digestão anaeróbia (hidrogênio, metano e dióxido de carbono) foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando o cromatógrafo Agilent[®] modelo 7890 equipado com detector de condutividade térmica e coluna GS-Carbonplot com 30 m × 0,53 mm × 3,0 µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o argônio com vazão de 3,67 mL.min⁻¹, a temperatura do injetor de 185°C, a razão de "*split*" de 10 e o volume de injeção de 200 µL. A temperatura do forno estava programada em 40°C isotérmico em 5 min. A temperatura do detector foi de 150°C, com vazão de "*make up*" de argônio de 8,33 mL.min⁻¹.

A produção total do biogás durante o ciclo (V_G) foi analisada por medidor de gás Ritter modelo MilligasCounter, sendo que as medições foram realizadas na forma de perfis ao longo do ciclo (amostragem a cada 0,5h até 2h, depois a cada 1 hora até 5h de ciclo e o último antes da descarga do reator) em medida acumulada de volume.

Os volumes acumulados em cada ponto puderam ser obtidos pela Equação (4.1) para o período em batelada alimentada e pela Equação (4.2) para o período em batelada. Sendo V_{Gi-BA} o volume acumulado de biogás obtido em determinado ponto do período em batelada alimentada, V_{M-i} o volume obtido pelo medidor de biogás, N_i o número do ponto do perfil do biogás, N_{t-BA} o número total de pontos do perfil durante a batelada alimentada, V_A o volume de afluente alimentado durante o ciclo e V_{Gi-B} o volume acumulado de biogás obtido em determinado ponto do período em batelada.

No ensaio em que o reator foi operado em batelada alimentada sequencial, a quantificação foi corrigida, pois a produção de biogás ocorreu simultaneamente com a alimentação do afluente no reator, portanto o medidor de gás quantificou tanto o volume referente a produção do biogás quanto o volume de meio alimentado. Dessa forma, foi feita medição do volume alimentado durante o mesmo ciclo para que esta medida pudesse ser subtraída do valor obtido pelo medidor de gás.

$$V_{Gi-BA} = V_{M-i} - \frac{N_i}{N_{t-BA}} V_A$$
(4.1)

$$V_{Gi-B} = V_{M-i} - V_A \tag{4.2}$$
Após a correção do volume obtido pelo medidor de biogás foi necessária a conversão para as CNTP, uma vez que o volume depende das condições de operação existentes no momento em que é realizada a medição. A conversão foi feita de acordo com a lei geral dos gases por meio da Equação (4.3), sendo V_N o volume nas CNTP, V_i o volume de biogás a ser convertido (ou seja, V_{Gi-BA} ou V_{Gi-B}), P_A a pressão do ar no local da medição, P_V a pressão parcial de vapor d'água, P_L a pressão da coluna líquida acima da câmara de medição (2 mbar), P_N a pressão normal (1013,25 mbar), T_N a temperatura normal (273,15 K) e T_a a temperatura no local da medição.

$$V_{N} = V_{i} \frac{(P_{a} - P_{V} + P_{L})}{P_{N}} \frac{T_{N}}{T_{a}}$$
(4.3)

Assim, com o volume de gás nas CNPT, foi possível calcular o número de mols de metano gerado por meio da Equação (4.4), em que n_{CH4} a quantidade em mmol de metano gerado, P a pressão (1 atm), V_N o volume nas CNTP, R a constante de Clapeyron (0,082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹) e T_N a temperatura normal (273,15 K).

$$n_{CH_4} = \frac{P.V_N}{R.T_N} \tag{4.4}$$

Ao final de cada condição experimental foi realizada a quantificação da biomassa no reator. Primeiramente, foi feita a drenagem do sistema, sendo verificado o volume de meio líquido do reator (V_R), em seguida, todo o suporte inerte junto com a biomassa imobilizada foi retirado do cesto de aço inox e quantificados (M_{T-SI+B}), esse material foi homogeneizado para que fosse coletada uma amostra de suporte inerte com biomassa e quantificada (M_{A-SI+B}). A partir dessa amostra foi realizada uma "lavagem" com água destilada do suporte inerte, dividindo essa amostra em duas partes, uma fase sólida apenas com a espuma e uma fase líquida contendo a biomassa no reator. Na fase sólida foi realizada a análise de ST e na fase líquida as análises de ST e SVT. A partir da quantidade de ST das espumas (M_{A-ST}) e a quantidade de SVT da amostra (M_{A-SVT}), foi possível estimar a quantidade de biomassa do reator:

 Quantidade total de biomassa do reator (M_{SVT} – Equação 4.5) é a capacidade do reator na retenção da biomassa, sendo essa variável importante também devido à sua utilização em outros indicadores utilizados na análise do reator, como a carga orgânica específica aplicada (COEA), a carga orgânica específica removida (COER) e a produtividade molar específica (PrME).

$$M_{SVT} = \frac{M_{A-SVT} \cdot M_{T-SI+B}}{M_{A-SI+B}}$$
(4.5)

(ii) Relação entre a quantidade de biomassa e o volume de meio líquido do reator (C_X – Equação 4.6), que permite medir a relação entre a quantidade de meio líquido disponível ao tratamento e a biomassa envolvida nas biotransformações inerentes ao processo em estudo.

$$C_X = \frac{M_{SVT}}{V_R} \tag{4.6}$$

(iii) Relação entre a quantidade de biomassa e a quantidade de suporte inerte presente no reator (C'_x – Equação 4.7), que permite medir a relação entre a quantidade de suporte inerte disponível para a imobilização/retenção da biomassa e a biomassa envolvida nas biotransformações inerentes ao processo biológico em estudo.

$$C_{X'} = \frac{M_{A-SVT}}{M_{A-SV}} \tag{4.7}$$

Para o exame microbiológico, foi retirada uma amostra de suporte inerte junto com a biomassa e examinada em lâminas de vidro cobertas com filme de ágar a 2 %, por microscopia óptica comum e de contraste de fase por fluorescência, utilizando microscópio Olympus[®] modelo BX41, com sistema de câmera digital *Optronics* e aquisição de imagens feita pelo software *Image Pro-Plus*[®] versão 4.5.0.

Na Tabela 4.2 está descrita a frequência das as análises foram realizadas nos experimentos.

Parâmetro	Amostra	Frequência	Método
Carboidrato (C _{CT} e C _{CF})	Afluente e efluente	5 vezes/semana	Dubois et. al., 1995
DQO (C _{MOT} e C _{MOF})	Afluente e efluente	5 vezes/semana	Standard Methods, 1995
pH	Afluente e efluente	5 vezes/semana	Standard Methods, 1995
Alcalinidade/AVT	Afluente e efluente	5 vezes/semana	Standard Methods, 1995 Ripley et al, 1986
Série de sólidos	Afluente e efluente	2 vezes/semana	Standard Methods, 1995
Volume do biogás	Saída de gás	5 vezes/semana	Medidor de gás Ritter
Ácidos e álcoois	Efluente	Final da condição	Cromatografia Gasosa
Composição do biogás	Saída de gás	5 vezes/semana	Cromatografia Gasosa
Microbiologia	Biomassa	Final da condição	Microscopia Optica
Volume alimentado	Efluente	5 vezes/semana	Volumétrico

Tabela 4.2 - Resumo dos parâmetros analisados e frequência de monitoramento

4.6 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS INDICADORES DE DESEMPENHO

As eficiências de remoção de matéria orgânica total, DQO e Carboidrato (ε_{MOT} e ε_{CT}), no sistema foram calculadas pelas Equações (4.8) e (4.9), nas quais C_{MOAFL} e C_{CAFL} são as concentrações no afluente e C_{MOT} e C_{CT} são as concentrações no efluente.

$$\varepsilon_{MOT}(\%) = \frac{C_{MOAFL} - C_{MOT}}{C_{MOAFL}} \cdot 100$$
(4.8)

$$\varepsilon_{CT}(\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CT}}{C_{CAFL}} \cdot 100 \tag{4.9}$$

As eficiências de remoção de matéria orgânica e carboidrato de amostras filtradas, DQO e Carboidrato (ϵ_{MOF} e ϵ_{CF}), no sistema foram calculadas pelas Equações (4.10) e (4.11) nas quais C_{MOF} e C_{CE} são as concentrações no efluente.

$$\varepsilon_{MOF}(\%) = \frac{C_{MOAFL} - C_{MOF}}{C_{MOAFL}} \cdot 100$$
(4.10)

$$\varepsilon_{CF}(\%) = \frac{C_{CAFL} - C_{CF}}{C_{CAFL}} \cdot 100 \tag{4.11}$$

As cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COVA_{MO} e COVA_C) foram definidas como sendo as quantidades de matéria orgânica, DQO e Carboidrato, aplicadas ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator (kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e kgCarboidrato.m⁻³.d⁻¹). Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.12) e (4.13), nas quais V_A é o volume de água residuária alimentada no ciclo, N é o número de ciclos por dia e V_R é o volume de água residuária no reator.

$$COAV_{MO} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{MOAFL}}{V_R}$$
(4.12)

$$COAV_{C} = \frac{(V_{A} \cdot N) \cdot C_{CAFL}}{V_{R}}$$
(4.13)

As cargas orgânicas aplicadas específicas (COAE_{MO} e COAE_C) foram definidas como sendo a quantidade de matéria orgânica, DQO e Carboidrato, aplicadas ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator (kgDQO.gSVT.d⁻¹ e kgCarboidrato.gSVT.d⁻¹). Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.14) e (4.15), nas quais M_{SVT} é a massa de sólidos voláteis totais no interior do reator.

$$COAE_{MO} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot C_{MOAFL}}{M_{SVT}}$$
(4.14)

$$COAE_{C} = \frac{(V_{A} \cdot N) \cdot C_{CAFL}}{M_{SVT}}$$
(4.15)

As cargas orgânicas volumétricas removidas (COVR_{MOF} e COVR_{CF}) para amostras filtradas foram definida como sendo as quantidades de matéria orgânica, DQO e Carboidrato, removidas pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator (kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e kgCarboidrato.m⁻³.d⁻¹). Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.16) e (4.17).

$$CORV_{MOF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{MOAFL} - C_{MOF})}{V_R}$$
(4.16)

$$CORV_{CF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}{V_R}$$
(4.17)

As cargas orgânicas removidas específicas (CORE_{MOF} e CORE_{CF}), para amostras filtradas foram definidas como sendo as quantidades de matéria orgânica, DQO e Carboidrato, removidas pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator (kgDQO.gSVT⁻¹.d⁻¹ e kgCarboidrato.gSVT⁻¹.d⁻¹). Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada podem ser calculadas pelas Equações (4.18) e (4.19).

$$CORE_{MOF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{MOAFL} - C_{MOF})}{M_{SVT}}$$
(4.18)

$$CORE_{CF} = \frac{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}{M_{SVT}}$$
(4.19)

O fator de rendimento entre o metano produzido (mL-CNTP) e matéria orgânica, DQO (gDQO) e Carboidrato (gCarboidrato), consumidos permite analisar a produção específica de metano. Para reatores operados em batelada ou batelada alimentada podem ser calculados pelas Equações (4.20) e (4.21).

$$RMCR_{MO} = \frac{V_{CH_4 - CNTP}}{(V_A \cdot N) \cdot (C_{MOAFL} - C_{MOF})}$$
(4.20)

$$RMCR_{Carboidrad} = \frac{V_{CH4-CNTP}}{(V_A \cdot N) \cdot (C_{CAFL} - C_{CF})}$$
(4.21)

4.7 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MODELO CINÉTICO PARA A PRODUÇÃO DE METANO

O cálculo das velocidades das reações para a metanogênese segue o modelo cinético de degradação de matéria orgânica desenvolvido por Rodrigues *et al.* (2004), com base no modelo de Bagley e Brodkorb (1999). Este último é uma adaptação de outro modelo, proposto pela International Water Association (IWA) e aplicado a sistemas de tratamento com lodo ativado. No modelo cinético adotado, desenvolvido para reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, o processo de degradação da matéria orgânica é simplificado em 11 etapas (Equações 4.22 a 4.32). Nas primeiras 5 etapas paralelas (hidrólise e acidogênese), o substrato (S) é convertido em ácido acético (HAc), ácido propiônico (HPr), ácido butírico (HBu), ácido valérico (HVa) e etanol (EtOH). Nas 4 etapas seguintes os ácidos propiônico, butírico valérico e o etanol são consumidos para formar ácido acético, ácidos de cadeias menores e hidrogênio (H). Finalmente, nas 2 etapas independentes há produção de metano através das rotas acetoclástica e hidrogenotrófica. Em todas as etapas, as reações de conversão são consideradas como sendo de primeira ordem.

Hidrólise e acidogênese

1.

1.

1.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O \xrightarrow{\kappa_1} 4 CH_3COOH + 4 CO_2 + 8 H_2$$
 (4.22)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 4 H_2 \xrightarrow{\kappa_2} 4 CH_3CH_2COOH + 3 H_2O$$
 (4.23)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 1 H_2O \xrightarrow{k_3} 2 CH_3CH_2CH_2COOH + 4 CO_2 + 4 H_2$$
 (4.24)

$$8 C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{k_4} 13 CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + 31CO_2 + 23H_2$$
(4.25)

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 1 H_2O \xrightarrow{k_5} 4 CH_3CH_2OH + 4 CO_2$$
 (4.26)

Acetogênese

$$CH_{3}CH_{2}COOH + 2 H_{2}O \xrightarrow{\kappa_{6}} CH_{3}COOH + CO_{2} + 3 H_{2}$$

$$(4.27)$$

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}COOH + 2 H_{2}O \xrightarrow{k_{7}} CH_{3}CH_{2}COOH + CO_{2} + 3 H_{2}$$

$$(4.28)$$

 $CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}COOH + 2 H_{2}O \xrightarrow{k_{8}} CH_{3}CH_{2}CH_{2}COOH + CO_{2} + 3 H_{2}$ (4.29)

$$CH_3CH_2OH + H_2O \xrightarrow{\kappa_9} CH_3COOH + 2 H_2$$
(4.30)

Metanogênese

$$CH_3COOH \xrightarrow{k_{10}} CH_4 + CO_2 \tag{4.31}$$

$$4 \operatorname{H}_2 + \operatorname{CO}_2 \xrightarrow{k_{11}} \operatorname{CH}_4 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

$$(4.32)$$

As Equações de (4.33) a (4.41) apresentam as equações de velocidade de reação para o consumo do substrato (r_S), formação e consumo de ácido acético (r_{HAc}), ácido propiônico (r_{HPr}), ácido butírico (r_{HBu}), ácido valérico (r_{HVa}), etanol (r_{EtOH}), hidrogênio (r_H) e formação de metano (r_M), respectivamente, sendo que k₁S, k₂S, k₃S, k₄S, k₅S, k_{1HAc}, k_{6HAc}, k_{9HAc}, k_{10HAc}, k_{2PPr}, k_{6HPr}, k_{7HPr}, k_{3HBu}, k_{7HBu}, k_{8HBu}, k_{4HVa}, k_{8HVa}, k_{5EtOH}, k_{9EtOH}, k_{1H}, k_{2H}, k_{3H}, k_{4H}, k_{6H}, k_{7H}, k_{8H}, k_{9H}, k_{11H}, k_{10M} e k_{11M} são os mesmos parâmetros cinéticos aparentes, só que associados ao consumo de substrato, formação e consumo de ácidos voláteis, e formação de metano. O parâmetro cinético "k" é relacionado com a velocidade de reação, indicando uma relação com o tempo que é necessário para a concentração (S, HAc, HPr, HBu, HVa, EtOH, H e M) atingir um valor residual de acordo com a hipótese do modelo cinético. Os índices "1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11" estão relacionados com os valores experimentais usados para calcular esses parâmetros.

$$\mathbf{r}_{S} = -(\mathbf{k}_{1S} + \mathbf{k}_{2S} + \mathbf{k}_{3S} + \mathbf{k}_{4S} + \mathbf{k}_{5S}) \cdot \mathbf{C}_{S} = -\mathbf{k}'_{1S} \cdot \mathbf{C}_{S}$$
(4.33)

$$\mathbf{r}_{\mathrm{HAc}} = \mathbf{k}_{1\mathrm{HAc}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{S}} + \mathbf{k}_{6\mathrm{HAc}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HPr}} + \mathbf{k}_{9\mathrm{HAc}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{EtOH}} - \mathbf{k}_{10\mathrm{HAc}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HAc}}$$
(4.34)

$$\mathbf{r}_{\mathrm{HPr}} = \mathbf{k}_{2\mathrm{HPr}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{S}} - \mathbf{k}_{6\mathrm{HPr}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HPr}} + \mathbf{k}_{7\mathrm{HPr}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HBu}}$$
(4.35)

$$\mathbf{r}_{\mathrm{HBu}} = \mathbf{k}_{\mathrm{3HBu}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{S}} - \mathbf{k}_{\mathrm{7HBu}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HBu}} + \mathbf{k}_{\mathrm{8HBu}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HVa}}$$
(4.37)

$$\mathbf{r}_{\mathrm{HVa}} = \mathbf{k}_{4\mathrm{HVa}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{S}} - \mathbf{k}_{8\mathrm{HVa}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HVa}} \tag{4.38}$$

$$\mathbf{r}_{\text{EtOH}} = \mathbf{k}_{\text{5EtOH}} \cdot \mathbf{C}_{\text{S}} - \mathbf{k}_{\text{9HAc}} \cdot \mathbf{C}_{\text{EtOH}}$$
(4.39)

$$\mathbf{r}_{H} = \mathbf{k}_{1H} \cdot \mathbf{C}_{S} - \mathbf{k}_{2H} \cdot \mathbf{C}_{S} + \mathbf{k}_{3H} \cdot \mathbf{C}_{S} + \mathbf{k}_{4H} \cdot \mathbf{C}_{S} + \mathbf{k}_{6H} \cdot \mathbf{C}_{HPr} + \mathbf{k}_{7H} \cdot \mathbf{C}_{HBu} + \mathbf{k}_{8H} \cdot \mathbf{C}_{HVa} + \mathbf{k}_{9H} \cdot \mathbf{C}_{EtOH} - \mathbf{k}_{11H} \cdot \mathbf{C}_{H}$$

$$(4.40)$$

$$\mathbf{r}_{\mathrm{M}} = \mathbf{k}_{10\mathrm{M}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{HAc}} + \mathbf{k}_{11\mathrm{M}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{H}} \tag{4.41}$$

As Equações de (4.42) a (4.50) apresentam o balanço de massa do reator no modo batelada-alimentada com o modelo cinético (substrato, ácidos voláteis e metano). Essas equações foram usadas para determinar os parâmetros cinéticos do modelo. Os índices "INF" estão relacionados com as concentrações dos compostos no afluente.

....

$$\frac{dV}{dt} = F \tag{4.42}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{S\,INF} - C_{SF}) + r_S \tag{4.43}$$

$$\frac{dC_{HAC}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HAC \, INF} - C_{HAC}) + r_{HAC} \tag{4.44}$$

$$\frac{dC_{HPr}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HPr\,INF} - C_{HPr}) + r_{HPr}$$
(4.45)

$$\frac{dC_{HBu}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HBu\,INF} - C_{HBu}) + r_{HBu}$$
(4.46)

$$\frac{dC_{HVa}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{HVa \, INF} - C_{HVa}) + r_{HVa} \tag{4.47}$$

$$\frac{dC_{EtOH}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{EtOH INF} - C_{EtOH}) + r_{EtOH}$$
(4.48)

$$\frac{dC_H}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{H INF} - C_H) + r_H \tag{4.49}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot (C_M) + r_M \tag{4.50}$$

Por se tratarem de equações diferenciais, foi utilizado o método de integração de *Euler* implantado em planilha do software Excel[®], com a determinação dos parâmetros cinéticos por meio da ferramenta Solver do software Excel[®], utilizando como critério de otimização a minimização da somatória dos erros (entre valores experimentais e calculados pelo modelo cinético) ao quadrado.

4.8 ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO ENERGÉTICA

A estimativa da produção energética foi realizada de acordo com Albanez *et al.* (2016). Foram utilizados os dados da melhor condição operacional para produção de metano dos experimentos feitos em laboratório e com os dados de uma usina de álcool do estado de São Paulo, Brasil.

A produção de metano e o poder de combustão do metano foram utilizados como parâmetro de projeto, com isso foi possível calcular a energia gerada (E_{CH4}) a partir da produção molar diária de metano ($Prod_{CH4}$) e da entalpia de combustão de metano (ΔH_{C-CH4}) pela Equações (4.51) e (4.52).

$$Prod_{CH4} = (V_A \cdot N)_{IND1} \cdot COVR_{MO} \cdot RMCR_{S,M}$$
(4.51)

$$E_{CH4} = Prod_{CH4} \cdot \Delta H_{C-CH4} \tag{4.52}$$

4.9 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA OPERAÇÃO DO REATOR

O reator foi preparado colocando em seu interior a biomassa imobilizada em suporte inerte. A operação foi realizada da seguinte maneira: no ciclo de partida foi alimentado 3,0 L de meio em 20 minutos, após o término da alimentação iniciou-se a agitação de 100 rpm, mantida até o final do ciclo de 8 horas. Após este período a agitação foi interrompida e, então, iniciou-se a descarrega de 1,0 L de meio em 10 minutos, sendo mantidos 1,3 L de volume residual no interior do reator. Logo após a descarga, 1,0 L de água residuária foi alimentada, em seguida a agitação foi reiniciada, caracterizando assim um novo ciclo de operação do reator.

Na operação em batelada sequencial o tempo de enchimento foi de 10 minutos, caracterizando uma razão de 2% (=10/480) entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo. Na operação em batelada alimentada esta razão foi de 50% (=240/480), no intuito de verificar a influência desta estratégia de alimentação sobre a estabilidade, a eficiência e o fator de conversão RMCR_{MO}.

Em todos os ensaios realizados no AnSBBR, mantiveram-se constantes a temperatura (55°C), o volume de alimentação (1,0 L), o tempo de ciclo (8 h) e a agitação (100 rpm), valores estes sugeridos a partir da experiência de utilização deste sistema em trabalhos anteriores para a produção de metano (Selma *et al.*, 2010; Bezerra *et al.*, 2011; Lovato *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2013; Albanez *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2017).

Os ensaios foram divididos em três etapas:

Etapa I: Reator operou em batelada com tempo de ciclo constante, conforme Tabela 4.3, sendo a concentração afluente elevada em 1000mgDQO.L⁻¹ até atingir 5000mgDQO.L⁻¹ e depois foi modificada a composição do substrato, que passou de 100% de melaço para 100% de vinhaça. Nesta etapa, o objetivo foi de ativar e adaptar o lodo para que o reator fosse operado a 55°C e tratando vinhaça.

Etapa II: Reator operou em batelada com temperatura, tempo de ciclo e substrato constantes, conforme Tabela 4.3, sendo a concentração afluente elevada gradualmente até atingir o mais

próximo da vinhaça *in natura*. Nesta etapa, o objetivo foi de estudar a influência da concentração do afluente na produção do metano.

Etapa III: Reator operou em batelada alimentada com temperatura, tempo de ciclo e substrato constantes, conforme Tabela 4.3, sendo que a concentração afluente utilizada foi a que apresentou melhor conversão de matéria orgânica em metano, encontrada na Etapa II. Nesta etapa, o objetivo foi de estudar a influência da estratégia de alimentação na produção de metano.

Etono	Calestrate	Cafluente	Т	Estratégia de
Егара	Substrato	Substituto (mgDQO.L ⁻¹) (% Melaço e Vinhaça 1000 a 5000 35 Vinhaça 5000 a 20000 4	(°C)	Alimentação
I – Ativação e Adaptação	Melaço e Vinhaça	1000 a 5000	35 a 55	Batelada
II – Otimização	Vinhaça	5000 a 20000	55	Batelada
III – Estratégia de	Vinhaaa	20000	55	Batelada
Alimentação	v mnaça	20000	55	Alimentada

Tabela 4.3 - Resumo das condições estudadas no AnSBBR

Uma vez atingida a estabilidade nas condições experimentais monitoradas, foram obtidos perfis ao longo do ciclo de operação, em que as variáveis de interesse foram: concentrações de matéria orgânica na forma filtrada (na forma de DQO e de Carboidrato), de alcalinidade à bicarbonato, de ácidos voláteis totais, de metabólitos intermediários (acetona, ácidos voláteis e álcoois), de biogás (composição e produção), além do pH. As amostras foram colhidas ao longo do ciclo em intervalos de tempo de 30 a 60 min, conforme apresentado na Tabela 4.4, sendo que o volume retirado foi de no máximo 300mL, ou seja, 10% do volume de meio reacional do reator. Desta forma, pôde-se obter uma melhor compreensão das rotas metabólicas ao longo de um ciclo. E assim, uma nova condição experimental foi implementada alterando-se a concentração afluente ou a estratégia de alimentação.

Número de Amostra	Tempo de amostragem (h)	Parâmetros Analisados
1	0,0	DQO
2	0,5	Carboidratos
3	1,0	
4	1,5	Alcalinidade
5	2,0	Ácidos Voláteis Totais
6	3,0	AVG e Etanol
7	4,0	Biogás
8	5,0	Ph
9	8,0	1 11

Tabela 4.4 – Tempo de amostragem no decorrer do ciclo e parâmetros analisados

Os resultados experimentais obtidos no monitoramento do sistema e nos perfis ao longo de um ciclo, em cada condição operacional, foram analisados considerando-se a influência das variáveis estudadas sobre a estabilidade e o desempenho do processo, além do fator de conversão entre metano formado e matéria orgânica consumida. Além disso, a partir das análises morfológicas microbianas foi possível avaliar eventuais mudanças na ecologia.

4.9.1 Etapa I: Ativação e Adaptação da Biomassa

4.9.1.1 Fase I: Ativação do lodo à concentração

A operação do reator foi iniciada utilizando o melaço como substrato, por ser mais facilmente biodegradável quando comparado com a vinhaça. A água residuária foi suplementada com ureia e bicarbonato de sódio. A concentração afluente inicial foi de 1000 mgDQO.L⁻¹ e a temperatura de 35 °C, sendo modificadas quando atingida a estabilidade nos parâmetros monitorados, até alcançar a concentração de 5000 mgDQO.L⁻¹ e a temperatura de 55 °C (Tabela 4.5), no intuito de ser implementada uma estratégia de partida do reator que permita a aclimatação da biomassa a faixa termofílica.

Tabela 4.5 - Condições experimentais realizadas na Fase I da Etapa I Estratégia de Temperatura C_{Afluente} $t_{\rm C}$ Ensaio Substrato (mgDQO.L⁻¹) $(^{\circ}C)$ (h) alimentação AT 1 Melaço 1.000 35 Batelada 8 (3 ciclos/dia) AT 2 Melaço 2.000 40 8 (3 ciclos/dia) Batelada AT 3 45 Melaço 3.000 8 (3 ciclos/dia) Batelada 4.000 AT 4 Melaço 50 Batelada 8 (3 ciclos/dia) AT 5 Melaço 5.000 55 Batelada 8 (3 ciclos/dia)

30

4.9.1.2 Fase II: Adaptação do lodo à vinhaça

Nesta fase, a temperatura e a concentração afluente permaneceram constantes, sendo variadas as proporções dos substratos para composição da água residuária (Tabela 4.6), na qual a vinhaça foi introduzida de forma a não inibir a biomassa contida no reator.

Ensaio	Melaco	Vinhaca	CAfluente	Temperatura	Тс	Estratégia de
Liibulo	menaço	viiniuşu	(mgDQO.L ⁻¹)	(°C)	(h)	Alimentação
M80/V20	80%	20%	5.000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
M60/V40	60%	40%	5.000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
M40/V60	40%	60%	5.000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
M20/V80	20%	80%	5.000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
M0/V100	0%	100%	5.000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada

Tabela 4.6 - Condições experimentais realizadas na Fase II da Etapa I

4.9.2 Etapa II: Otimização

Os ensaios foram realizados utilizando-se diferentes cargas orgânicas volumétricas, modificadas em função da concentração afluente, desde 5000 mgDQO.L⁻¹ até 20000 mgDQO.L⁻¹ (Tabela 4.7).

	1 40 0		mp on montaile i ot		Ju 11
Ensaio	Substrato	Cafluente	Temperatura	t _C	Estratégia de
Liisaio	Substrato	(mgDQO.L ⁻¹)	(°C)	(h)	Alimentação
B 5	Vinhaça	5000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 6	Vinhaça	6000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 7	Vinhaça	7000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 8	Vinhaça	8000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 9	Vinhaça	9000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 10	Vinhaça	10000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 12	Vinhaça	12000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 14	Vinhaça	14000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 17	Vinhaça	17000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada
B 20	Vinhaça	20000	55	8 (3 ciclos/dia)	Batelada

Tabela 4.7 - Condições experimentais realizadas na Etapa II

4.9.3 Etapa III: Estratégia de alimentação

O ensaio foi realizado na temperatura de 55 °C, tempo de ciclo de 8 h, agitação 100 rpm e concentração afluente de 20000mgDQO.L⁻¹, sendo modificada a estratégia de alimentação para batelada alimentada cujo tempo de alimentação foi de 240 min (50% do tempo de ciclo).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram apresentados e discutidos os resultados referentes aos experimentos realizados. Para melhor organização, os dados foram divididos em relação a etapa correspondente (5.1 a 5.3) e por fim foram realizadas análises comparativas entre as condições realizadas (5.4) e também com outros trabalhos disponíveis na literatura (5.5). Os dados foram discutidos em relação a estabilidade do sistema, o desempenho em termos de remoção da matéria orgânica e a produção de biogás.

5.1 ETAPA I – ATIVAÇÃO E ADAPTAÇÃO DA BIOMASSA

O reator foi operado por 67 dias na etapa de ativação e adaptação da biomassa, sendo dividida em duas fases: a primeira foi utilizada para a montagem, partida do reator e ativação da biomassa que se encontrava armazenado em câmara fria; na segunda fase foi realizada a troca do substrato visando a adaptação da biomassa a vinhaça, pois optou-se por utilizar um substrato mais facilmente biodegradável para incentivar o crescimento dos microrganisos.

5.1.1 Fase I – Ativação do lodo

Essa fase foi operada por 35 dias, o tempo de ciclo foi de 8 h e a estratégia de alimentação em batelada sequencial, sendo dividida em cinco ensaios com duração de 7 dias cada para ajustar gradualmente a temperatura para 55 °C e a concentração afluente para 5000 mgDQO.L⁻¹, de forma a promover a aclimatação da biomassa para a operação do reator em condição termofílica. Na fase de ativação não foram realizadas as análises de sólidos (afluente e efluente), dos compostos intermediários da digestão anaeróbia e os perfis ao final de cada ensaio. Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores médios e desvios padrão dos parâmetros monitorados durante os ensaios desta fase. A Figura 5.1 mostra a variação do pH, da alcalinidade a bicarbonato e dos ácidos voláteis totais. O pH das amostras do efluente permaneceu na faixa de 7,7 \pm 0,3 superior ao valor máximo para processos anaeróbios de 6,8 a 7,4 (SPEECE, 1996), houve geração e consumo de alcalinidade e de ácidos voláteis, que apresentaram maior acúmulo durante a condição AT 5.

Parâmetro	A	Т 1	AT 2	AT 3	AT 4	AT 5
Temperatura (°C)	35 ±	± 2 (4)	40 ± 2 (4)	45 ± 2 (4)	50 ± 2 (4)	55 ± 2 (4)
C _{MO AFLUENTE} (mgDQO.L ⁻¹)	1121 ±	± 118 (8)	2193 ± 71 (3)	2959 ± 92 (5)	3938 ± 40 (3)	5197 ± 445 (4)
C _{MO EFLUENTE} (mgDQO.L ⁻¹)	295 ±	± 135 (8)	458 ± 94 (2)	627 ± 72 (5)	845 ± 56 (3)	1205 ± 244 (3)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)	267 ±	± 135 (8)	431 ± 100 (2)	565 ± 86 (4)	781 ± 91 (3)	1093 ± 283 (3)
E _{MOT} (%)	74 ±	± 10 (8)	79 ± 4 (2)	79 ± 3 (5)	79 ± 1 (3)	77 ± 3 (3)
E _{MOF} (%)	76 ±	± 10 (8)	81 ± 4 (2)	81 ± 3 (4)	80 ± 2 (3)	79 ± 4 (3)
C _{C AFLUENTE} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	665 ±	± 112 (7)	1314 ± 238 (3)	1565 ± 419 (5)	2329 ± 380 (3)	2957 ± 567 (4)
C _{C EFLUENTE} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	17 ±	± 3 (6)	20 ± 0,1 (2)	32 ± 3 (4)	39 ± 5 (3)	46 ± 6 (2)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	14 ±	± 1 (6)	16 ± 2,4 (2)	25 ± 2 (4)	31 ± 1 (3)	32 ± 0,0 (2)
ε _{ct} (%)	97 ±	± 0 (6)	98 ± 0,4 (2)	98 ± 1 (4)	98 ± 0,3 (3)	99 ± 0,2 (2)
ε _{cf} (%)	98 ±	± 0 (6)	99 ± 0,5 (2)	98 ± 1 (4)	99 ± 0,3 (3)	99 ± 0,3 (2)
pH _{AFLUENTE} (u)	8,3 ±	± 0,1 (6)	8,3 ± 0,0 (3)	8,3 ± 0,1 (3)	8,2 ± 0,1 (2)	8,2 ± 0,1 (5)
pH _{EFLUENTE} (u)	7,4 ±	± 0,3 (7)	7,4 ± 0,0 (3)	7,6 ± 0,3 (4)	7,7 ± 0,2 (3)	7,7 ± 0,3 (5)
AVT AFLUENTE (mgHAc.L ⁻¹)	39 ±	± 7 (6)	72 ± 12 (3)	94 ± 21 (3)	143 ± 29 (2)	151 ± 37,6 (5)
AVT _{EFLUENTE} (mgHAc.L ⁻¹)	140 ±	± 155 (7)	182 ± 37 (3)	225 ± 130 (4)	339 ± 174 (3)	504 ± 173 (5)
AT AFLUENTE (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	346 ±	± 5 (6)	692 ± 7 (3)	612 ± 75 (3)	688 ± 74 (2)	958 ± 96,0 (5)
AT EFLUENTE (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	393 ±	± 10 (7)	630 ± 31 (3)	704 ± 85 (4)	1027 ± 146 (3)	1004 ± 75 (5)
AB AFLUENTE (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	319 ±	± 9 (6)	641 ± 7 (3)	546 ± 63 (3)	586 ± 54 (2)	851 ± 75,5 (5)
AB EFLUENTE (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	294 ±	± 110 (7)	501 ± 7 (3)	545 ± 163 (4)	787 ± 111 (3)	647 ± 121 (5)
M _{SVT} (g)	51,1		51,1 —	51,1 —	51,1 —	51,1 —
$C_X (g.L^{-1})$	21,5		21,5 —	21,5 —	21,5 —	21,5 —
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,0		1,0 —	1,0 —	1,0 —	1,0 —
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,52		2,97 —	4,01 —	5,34 —	7,05 —
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,12		2,35 —	3,16 —	4,20 —	5,40 —
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	0,90		0,90 —	2,12 —	3,16 —	4,01 —
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	0,88		1,76 —	2,08 —	3,11 —	3,90 —
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1045 ±	± 46 (8)	1113 ± 4 (2)	1104 ± 55 (5)	1055 ± 40 (3)	1081 ± 39 (5)
V _{RES} (mL)	1300		1300 —	1300 —	1300 —	1300 —

Tabela 5.1 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator durante a Etapa I e Fase I

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.



Figura 5.1 – Variação dos parâmetros nas amostras de afluente e efluente durante a Etapa I e Fase I: (A) pH; (B) alcalinidade a bicarbonato; (C) ácidos voláteis totais.

Fonte: Autora (2017).

A Figura 5.2 e Figura 5.3 mostram a variação da concentração de matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato durante os ensaios. A eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO foi de 77 ± 2 % e na forma de Carboidrato foi de 98 ± 1 %.



Figura 5.2 - Concentração afluente da matéria orgânica na forma de DQO (C_{MOAFL}) e eficiência de remoção da DQO de amostras total e filtrada (E_{MOT} e E_{MOF}) durante a Etapa I e Fase I

Fonte: Autora (2017).





Fonte: Autora (2017).

Os resultados obtidos no monitoramento do reator mostraram que o sistema permaneceu estável e com bom desempenho em relação a remoção da matéria orgânica, as análises das amostras não filtradas e filtradas indicam que a biomassa presente no reator estava retida no suporte inerte. Dessa forma concluiu-se que a biomassa estava adaptada a temperatura de 55 °C e a concentração de 5000 mgDQO.L⁻¹.

5.1.2 Fase II – Adaptação do lodo

Essa fase foi operada por 32 dias, o tempo de ciclo foi de 8 h, a estratégia de alimentação por batelada sequencial, a temperatura permaneceu na faixa de $55 \pm 2 \,^{\circ}$ C e a COVA_{MO} foi mantida em 7,1 ± 0,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Os ensaios foram divididos em seis condições, em que a composição da água residuária foi modificada gradativamente até que se obtesse somente a vinhaça como substrato. Cada condição teve duração de 8 dias, de forma a fornecer um período de adaptação da biomassa com a água residuária a base de vinhaça sem prejudicar o funcionamento do reator. A água residuária era suplementada com bicarbonato de sódio e ureia. No final de cada condição foi realizado o perfil do ciclo, possibilitanto assim verificar o comportamento do reator conforme a adição da vinhaça e a substituição total do substrato.

5.1.2.1 Ensaio M100/V0 - 100 % melaço e 0 % vinhaça

Este ensaio é equivalente ao último ensaio da etapa anterior. O reator foi operado com a água residuária a base de melaço, suplementada com ureia e bicarbonato. A concentração de matéria orgânica afluente foi mantida em 5197 \pm 445 mgDQO.L⁻¹, a COVA_{MO} foi de 7,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a COVA_C foi de 4,1 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹.

5.1.2.1.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios e seus respectivos desvios dos parâmetros monitorados estão apresentados na Tabela 5.2. A eficiência de remoção da matéria orgânica total na forma de Carboidrato foi de 99 % e de DQO foi de 78 %, o acúmulo dos ácidos voláteis totais (504 \pm 107 mgHAc.L⁻¹) contribuiu com aproximadamente 50 % da DQO do efluente. Apesar disso, o pH permaneceu na faixa de 7,7 \pm 0.2, considerada ideal para o reator anaeróbio metanogênico.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 11,1 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 2278 mL-CNTP.Ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 63%. A produtividade molar de metano foi de 79,4 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	Afluente	Efluente
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	5197 ± 445 (4)	1112 ± 274 (4)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)		1001 ± 295 (4)
ξ _{MOT} (%)	<u> </u>	79 ± 5 (4)
ξ _{MOF} (%)	<u> </u>	81 ± 6 (4)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	2957 ± 567 (4)	43 ± 4 (5)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)		33 ± 1 (5)
ξ _{CT} (%)		99 ± 0 (5)
ε _{CF} (%)		99 ± 0 (5)
pH (u)	8,2 ± 0,1 (4)	$7,7 \pm 0,26 (5)$
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	156 ± 41 (4)	504 ± 173 (5)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	989 ± 86 (4)	1004 ± 75 (5)
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	878 ± 58 (4)	647 ± 121 (5)
ST (mg.L ⁻¹)	6307 ± 358 (2)	3178 ± 1089 (2)
SVT (mg.L ⁻¹)	4624 ± 404 (2)	1477 ± 346 (2)
SST (mg.L ⁻¹)	93 ± 18 (2)	113 ± 21 (2)
SSV (mg.L ⁻¹)	54 ± 14 (2)	87 ± 27 (2)
M _{SVT} (g)	51,1 —	
C_X (g.L ⁻¹)	21,3 —	
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,0 —	
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,1 —	
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)		5,6 —
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3 —	
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)		0,3 —
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,1 —	
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)		4,0 —
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,19 —	
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)		0,19 —
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	<u> </u>	2278 ± 36 (3)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	<u> </u>	1424 ± 21 (3)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)	<u> </u>	0,19 —
X _{CH4} (%)		63 —
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)		79,4 —
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)		3,7 —
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	<u> </u>	1779 —
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	<u> </u>	84 —
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)		11,1 —
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)		14,1 —
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)		19,5 —
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)		19,8 —
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1101 ± 22 (5)	
V _{RES} (mL)	1300 —	

Tabela 5.2 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de 100 % melaço na Etapa I e Fase II no Ensaio M100/V0

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.1.2.1.2 Perfis ao longo do ciclo

A concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 5036 mgDQO.L⁻¹ e de 2448 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente é diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 2343 mgDQO.L⁻¹ e 1048 mgCarboidrato.L⁻¹. Na Figura 5.4 é possível acompanhar a variação do pH ao longo do ciclo, sendo que o valor se mantem acima de 7,5.



Fonte: Autora (2017).

A variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pode ser verificada através da Figura 5.5. Em até 2 horas de ciclo há o consumo da alcalinidade, devido ao aumento dos ácidos voláteis totais neste intervalo de tempo, após esse período, a produção da alcalinidade no meio aumenta, atingindo valores superiores ao início do ciclo.

Figura 5.5 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M100/V0



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar consumo de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo através da Figura 5.6. Aproximadamente 99 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em até 1,5 hora de ciclo e apenas 41 % da DQO, chegando a eficiência de 84 % no final do ciclo.

Figura 5.6 - Perfis das concentrações de matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M100/V0



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo está apresentada na Figura 5.7, verifica-se o predomínio do ácido acético e em menor concentração o ácido propiônico durante todo o ciclo, houve pouca variação nas concentrações dos ácidos butírico e valérico. Os demais compostos apresentaram valores abaixo do mínimo detectável pelo aparelho.





Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo está apresentada através da Figura 5.8.

Figura 5.8 - Perfis de volume na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M100/V0



Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.9. Em 1 hora de ciclo havia pouca diferença na concentração de metano e dióxido de carbono do biogás gerado, após esse intervalo de tempo, verifica-se que o metano foi predominante no restante do ciclo.

Figura 5.9 - Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono e vazão molar de metano ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M100/V0



Fonte: Autora (2017).

O reator foi operado com a água residuária a base de melaço (80 %) e vinhaça (20 %) suplementada com ureia e bicarbonato. A concentração de matéria orgânica afluente foi mantida em 5069 \pm 401 mgDQO.L⁻¹, a COVA_{MO} foi de 7,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e a COVA_C foi de 3,6 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹.

5.1.2.2.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.3. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de C foi de 98 ± 1 % e de DQO permaneceu na faixa de 79 ± 2 %. O pH efluente foi mantido em 7,8 ± 0,2. As médias da alcalinidade a bicarbonato afluente e efluente foram de 665 mgCaCO₃.L⁻¹ e 858 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de AVT no afluente e efluente variou muito pouco, que indica que não houve acúmulo dos ácidos produzidos no decorrer do processo.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 14 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 2142 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 66 % e a produtividade molar de metano foi de 77,7 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	Afluente		Efluente	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	5069 ± 401	(5)	1056 ± 121	(5)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)			943 ± 147	(5)
ξ _{MOT} (%)			79 ± 2	(5)
ξ _{MOF} (%)			81 ± 3	(5)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	2628 ± 330	(5)	65 ± 20	(5)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)			48 ± 16	(5)
ξ _{CT} (%)			98 ± 1	(5)
ξ _{CF} (%)			98 ± 1	(5)
pH (u)	$7,8 \pm 0,1$	(4)	$7,8 \pm 0,2$	(5)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	448 ± 39	(4)	421 ± 59	(5)
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	983 ± 32	(4)	1157 ± 86	(5)
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	665 ± 16	(4)	858 ± 105	(5)
ST (mg.L ⁻¹)	5560 ± 569	(2)	2485 ± 35	(2)
SVT (mg.L ⁻¹)	4002 ± 308	(2)	1134 ± 42	(2)
SST (mg.L ⁻¹)	97 ± 35	(2)	106 ± 42	(2)
SSV (mg.L ⁻¹)	60 ± 51	(2)	89 ± 47	(2)
M _{SVT} (g)	64,3 —			
C_X (g.L ⁻¹)	26,6 —			
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,0 —			
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,04 —			
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)			5,57 —	
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,26 —			
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)			0,21 —	
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,65 —			
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)			3,62 —	
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,14 —			
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)			0,13 —	
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)			2142 ± 47	(3)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)			1406 ± 29	(3)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)			0,19 —	
X _{CH4} (%)			66 —	
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)			77,7 —	
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)			2,9 —	
PrV (mL-CNTP $CH_4.L^{-1}.d^{-1}$)			1743 —	
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)			65,5 —	
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)			11 —	
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)			14 —	
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)			21,3 —	
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)			21,8 —	
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	$1120 \ \pm \ 17$	(5)		
V _{RES} (mL)	1300 —			

Tabela 5.3 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de 80 % melaço e 20 % vinhaça na Etapa I e Fase II no Ensaio M80/V20

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.1.2.2.2 Perfis ao longo do ciclo

A concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 4497 mgDQO.L⁻¹ e de 2208 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente é diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 2177 mgDQO.L⁻¹ e 694 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.10 que o pH sofre uma pequena variação ao longo do ciclo (mínimo de 7,3 e máximo de 8,1), apresentando valor de 7,6 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.11. A alcalinidade a bicarbonato é consumida em 2 horas devido ao aumento dos ácidos voláteis totais neste intervalo de tempo, depois disso a produção da alcalinidade no meio aumenta enquanto há consumo dos AVT no meio.



Figura 5.11 - Variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M80/V20

Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser verificado através da Figura 5.12. Observa-se que 90 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em 1 hora de ciclo e a eficiência de remoção da DQO foi de 72 % final do ciclo.

Figura 5.12 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M80/V20



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.13, verifica-se o predomínio de ácido acético e propiônico durante todo o ciclo e pouca variação nas concentrações dos ácidos butírico e valérico. Os demais apresentaram valores abaixo do mínimo detectável pelo cromatógrafo.

Figura 5.13 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M80/V20



Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.14.

Figura 5.14 - Perfis dos volumes na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M80/V20



Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.15. Em 1 hora de ciclo o biogás gerado apresentava pouca diferença nas concentrações de metano e dióxido de carbono, sendo que o metano foi predominante por todo o ciclo, chegando a 66 % no final do ciclo.



Figura 5.15 - Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono e vazão molar de metano ao

Fonte: Autora (2017).

5.1.2.3 Ensaio M60/V40 - Água residuária: 60% melaço e 40% vinhaça

O reator foi operado com a água residuária a base de 60 % melaço e 40 % de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração de matéria orgânica afluente foi de $5345 \pm 321 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, a COVA_{MO} na forma de DQO de 7,2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C da matéria orgânica na forma de carboidrato de 2,7 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹.

5.1.2.3.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.4. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi de 98 \pm 5 % e de DQO permaneceu na faixa de 85 \pm 5 %. O pH efluente foi mantido em 7,9. As médias da alcalinidade a bicarbonato (AB) afluente e efluente foram de 416 mgCaCO₃.L⁻¹ e 1350 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de AVT no efluente foi menor do que a afluente, o que indica que houve o consumo concomitantemente a produção de AB.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 13 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 2069 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 68 % e a produtividade molar de metano foi de 79,8 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro		Aflu	ente			Efluer	nte	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	5345	<u>+</u>	321	(5)	813	\pm	260	(5)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					661	\pm	217	(5)
ξ _{MOT} (%)					85	±	5	(5)
ξ _{MOF} (%)					88	±	4	(5)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1990	\pm	306	(5)	45	\pm	4	(5)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					39	±	4	(5)
ξ _{CT} (%)					98	±	0	(5)
ξ _{CF} (%)					98	\pm	0	(5)
pH (u)	7,6	±	0,1	(5)	7,9	±	0	(5)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	745	±	61	(5)	106	±	25	(5)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	945	\pm	35	(5)	1425	\pm	39	(5)
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	416	\pm	72	(5)	1350	\pm	52	(5)
ST (mg.L ⁻¹)	5848	\pm	17	(2)	2595	\pm	98	(2)
SVT (mg. L^{-1})	4297	\pm	117	(2)	1146	\pm	82	(2)
SST (mg.L ⁻¹)	148	±	31	(2)	130	±	33	(2)
SSV (mg.L ⁻¹)	125	\pm	24	(2)	104	±	34	(2)
M _{SVT} (g)	64,3							
$C_X (g.L^{-1})$	27,2							
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	1,0							
$COVA_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,2							
$COVR_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					6,12			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,27							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,22			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,7							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					2,63			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,10							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,10			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					2069	±	12	(3)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					1409	±	6,2	(3)
$n_{CH4} (molCH_4.d^{-1})$					0,19			
X _{CH4} (%)					68			
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)					79,8			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					2,9			
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					1788			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					65,7			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					11			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					13			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					29,7			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					30,4			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1064	\pm	32	(5)				
V _{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.4 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuáriaa base de 60 % melaço e 40 % vinhaça na Etapa I e Fase II no Ensaio M60/V40

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.1.2.3.2 Perfis ao longo do ciclo

A concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 5694 mgDQO.L⁻¹ e de 1577 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente é diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 1537 mgDQO.L⁻¹ e 376 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se pela Figura 5.16 que o pH sofre uma pequena queda em 3 horas, permanecendo acima de 7,8 até o final do ciclo.



Figura 5.16 - Perfil de pH ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M60/V40

Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.17. Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção a 1,5 h de ciclo apresentando valor de 626 mgHAc.L⁻¹ e são consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato e geração de biogás.

Figura 5.17 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M60/V40



Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser verificado através da Figura 5.18. Observa-se que 90% da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em 1,5 hora de ciclo, enquanto que na forma de DQO teve um aumento atribuído a produção de ácidos voláteis totais, conforme o consumo dos ácidos, consequentemente houve redução no valor da DQO, atingindo 83 % de remoção.





Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.19, verifica-se que se detecta a presença do etanol no afluente, sendo preferencialmente consumido em 3 horas de ciclo. Em 2 horas houve produção dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico. Devido a redução da concentração do etanol, os demais ácidos foram consumidos, principalmente o acético. Depois de 4 horas de ciclo só foram detectados os ácidos acético e propiônico. Os demais intermediários apresentaram valores abaixo do mínimo detectável pelo cromatógrafo.



Figura 5.19 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M60/V40

Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.20. A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.21. Em 1 hora de ciclo o biogás gerado apresentava as mesmas concentrações de metano e dióxido de carbono, depois desse período o metano foi predominante até o final do ciclo, chegando a fração de 68 %.

Figura 5.20 - Perfis dos volumes na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M60/V40



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.21 - Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono e vazão molar de metano ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M60/V40



Fonte: Autora (2017).

5.1.2.4 Ensaio M40/V60 - Água residuária: 40% melaço e 60% vinhaça

O reator foi operado com água residuária composta de 40 % melaço e 60 % de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração de matéria orgânica afluente foi de $5410 \pm 282 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, COVA_{MO} de 7,4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 2,1 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹.

5.1.2.4.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.5. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi de 97 ± 1 % e de DQO permaneceu na faixa de 90 ± 1 %. O pH afluente foi de 7,5 $\pm 0,2$ e o efluente manteve-se na faixa de 8,0 $\pm 0,1$. As médias da alcalinidade a bicarbonato afluente e efluente foram de 435 ± 270 mgCaCO₃.L⁻¹ e 1603 ± 152 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais no efluente foi menor do que a afluente, o que indica que houve o consumo concomitantemente a produção de alcalinidade.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 12,9 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 2141 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 71 % e a produtividade molar de metano foi de 85,6 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Aflu	ente			Efluer	ite	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	5410	±	282	(4)	539	<u>+</u>	51	(5)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					456	±	60	(5)
ξ _{MOT} (%)					90	±	1	(5)
ξ _{MOF} (%)					92	\pm	1	(5)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1544	±	507	(5)	49	\pm	8	(5)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					44	\pm	8	(5)
ξ _{CT} (%)					97	\pm	1	(5)
ξ _{CF} (%)					97	\pm	1	(5)
pH (u)	7,5	\pm	0,2	(5)	8,0	±	0,1	(5)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	852	±	212	(5)	59	\pm	7	(5)
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1040	\pm	132	(5)	1645	±	149	(5)
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	435	\pm	270	(5)	1603	\pm	152	(5)
ST (mg.L ⁻¹)	6138	±	20	(2)	2761	\pm	233	(2)
SVT (mg.L ⁻¹)	4078	±	3	(2)	1015	\pm	134	(2)
SST (mg.L ⁻¹)	211	\pm	129	(2)	83	±	33	(2)
SSV (mg.L ⁻¹)	163	\pm	112	(2)	63	±	27	(2)
M _{SVT} (g)	64,3							
$C_X (g.L^{-1})$	27,1							
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	1,0							
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,4							
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					6,6			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,2			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,1							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					2,0			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					2141	\pm	64	(4)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					1519	\pm	52	(4)
$n_{CH4} (molCH_4.d^{-1})$					0,20			
X _{CH4} (%)					71			
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)					86			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					3,2			
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					1918			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					71			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					11,6			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					12,9			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					40,8			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					42,1			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1076	±	15	(5)				
V _{RES} (mL.ciclo ⁻¹)	1300							

Tabela 5.5 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de 40 % melaço e 60 % vinhaça na Etapa I e Fase II no Ensaio M40/V60

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 2442 mgDQO.L⁻¹ e 707 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.22 que o pH sofre uma pequena variação ao longo do ciclo (mínimo de 7,7 e máximo de 8), apresentando valor de 7,8 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela

Figura 5.23. Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção em 1 hora de ciclo apresentando valor máximo de 541 mgHAc.L⁻¹. O pico de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante do reator, de forma que foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato e geração de biogás.

Figura 5.23 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M40/V60



Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser verificado através da Figura 5.24. Observa-se que 96 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em 1,5 hora de ciclo. A eficiência de remoção da DQO foi de 90 % no final do ciclo. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.24 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M40/V60



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.25, verifica-se que nos primeiros 30min de ciclo houve o predomínio do etanol em relação ao ácido acético. A partir de 7 horas de ciclo somente o ácido acético foi detectado, apresentando concentração de 5,2 mg.L⁻¹.

Figura 5.25 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M40/V60



Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.26. Nota-se que a produção volumétrica de metano supera a de dióxido de carbono a partir de 30min de ciclo.

Figura 5.26 - Perfis dos volumes na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do na Etapa I e Fase II no Ensaio M40/V60



Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.27. Durante os primeiros 30min de ciclo o biogás gerado apresentava pouca diferença nas concentrações de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Depois de 1,5h de ciclo a concentração de CO₂ se manteve na faixa de 7,7 mmol.L⁻¹, atingindo 8,1 mmol.L⁻¹, enquanto a concentração de CH₄ foi de 19,6 mmol.L⁻¹ no final do ciclo.





Fonte: Autora (2017).

5.1.2.5 Ensaio M20/V80 - Água residuária: 20% melaço e 80% vinhaça

O reator foi operado com a água residuária a base de 20% melaço e 80% de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração de matéria orgânica afluente foi de $5060 \pm 55 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, COVA_{MO} de 6,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 2,3 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹.

5.1.2.5.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.6. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi de 96 \pm 0,4 % e de DQO permaneceu na faixa de 87 \pm 0,4 %. O pH afluente foi de 7 \pm 0,2 e o efluente manteve-se na faixa de 8. As médias da alcalinidade a bicarbonato afluente e efluente foram de 199 \pm 174 mgCaCO₃.L⁻¹ e 1617 \pm 122 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais no efluente foi menor do que a afluente, o que indica que houve o consumo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 14,4 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 2119 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 72 % e a produtividade molar de metano foi de 86 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.
Parâmetro		Aflu	lente			Efluer	nte	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	5060	<u>+</u>	55	(5)	649	\pm	20	(5)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					630	±	124	(5)
ξ _{MOT} (%)					87	±	0,4	(5)
ξ _{MOF} (%)					88	±	2,4	(5)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1669	±	224	(5)	62	±	4	(5)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					54	±	4	(5)
ξ _{CT} (%)					96	±	0,2	(5)
ξ _{CF} (%)					97	±	0,2	(5)
pH (u)	7,0	±	0,2	(5)	8,0	±	0,05	(5)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	815	±	86	(5)	62	±	26	(5)
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	778	±	220	(5)	1661	±	140	(5)
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	199	±	174	(5)	1617	±	122	(5)
ST (mg.L ⁻¹)	5773	±	1	(2)	3128	±	105	(2)
SVT (mg.L ⁻¹)	3509	±	287	(2)	994	±	215	(2)
SST (mg.L ⁻¹)	169	±	4	(2)	123	±	33	(2)
SSV (mg.L ⁻¹)	107	±	7	(2)	74	±	17	(2)
M _{SVT} (g)	64,3							
C_X (g.L ⁻¹)	27,1							
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	1,0							
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	6,9							
$COVR_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					5,99			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,22			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,3							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	<u> </u>				2,18			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					2119	±	22	(4)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					1534	±	20	(4)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,21			
X _{CH4} (%)	<u> </u>				72			
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$	<u> </u>				86			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					3,2			
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					1938			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					72			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					12,6			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					14,4			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					38,2			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					39,7			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1074	\pm	13	(5)				
V _{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.6 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuáriaa base de 20 % melaço e 80 % vinhaça na Etapa I e Fase II no Ensaio M20/V80

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.1.2.5.2 Perfis ao longo do ciclo

A concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 5024 mgDQO.L⁻¹ e de 1605 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 1996 mgDQO.L⁻¹ e 417 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.28 que o pH sofre uma pequena variação ao longo do ciclo (mínimo de 7,5 e máximo de 7,9), apresentando valor de 7,8 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

A variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo está apresentada na Figura 5.29. Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção em 1 hora de ciclo apresentando valor máximo de 590 mgHAc.L⁻¹. O pico de ácidos no reator não comprometeu a capacidade tamponante, de forma que os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade e geração de biogás.





Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser verificado através da Figura 5.30. Observa-se que 82 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em até 2 horas de ciclo. A eficiência de remoção da DQO foi de 88 % no final do ciclo. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.30 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M20/V80



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.31, verifica-se em até 3 horas de ciclo praticamente todo o etanol presente no meio havia sido consumido. A partir de 7 horas de ciclo somente o ácido acético foi detectado, apresentando concentração de 8,8 mg.L⁻¹.

Figura 5.31 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M20/V80



Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.32. Nota-se que a produção volumétrica de metano supera a de dióxido de carbono a partir de 30 minutos de ciclo.

Figura 5.32 - Perfis dos volumes na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M20/V80



Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.33. Durante os primeiros 30min de ciclo o biogás gerado apresentava pouca diferença nas concentrações de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Depois de 1,5 horas de ciclo a concentração de CO₂ se manteve na faixa de 7,3 mmol.L⁻¹, atingindo 7,9 mmol.L⁻¹, enquanto a concentração de CH₄ foi de 20,65 mmol.L⁻¹ no final do ciclo, correspondendo a 72 % da fração do biogás.

Figura 5.33 - Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono e vazão molar diária de metano ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M20/V80



Fonte: Autora (2017).

O reator foi operado com a água residuária a base de vinhaça e suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração de matéria orgânica afluente foi de 4810 \pm 245 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 6,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 1,3 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹.

5.1.2.6.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.7. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi de 93 ± 1 % e de DQO permaneceu na faixa de 87 ± 1 %. O pH afluente foi de 6,9 $\pm 0,2$ e o efluente manteve-se na faixa de 8,0 $\pm 0,1$. As médias da alcalinidade a bicarbonato no afluente e efluente foram de 201 ± 107 mgCaCO₃.L⁻¹ e 1605 ± 232 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 800 ± 59 mgHAc.L⁻¹ e 76 ± 25 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 11,7 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 1701 mL-CNTP.Ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 73% e a produtividade molar de metano foi de 65,1 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro		Afl	uente			Eflue	ente	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	4810	±	245	(5)	718	±	21	(5)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					632	±	19	(5)
ε _{мот} (%)					85,1	±	0,4	(5)
ξ _{MOF} (%)					86,9	±	0,4	(5)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	976	±	133	(5)	67	±	5	(5)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					62	±	6	(5)
ξ _{CT} (%)					93,1	±	0,5	(5)
E _{CF} (%)					93,6	±	0,7	(5)
pH (u)	6,9	±	0,2	(5)	8,0	±	0,1	(5)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	800	±	59	(5)	76	±	25	(5)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	768	±	94	(5)	1658	±	244	(5)
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	201	±	107	(5)	1605	±	232	(5)
ST (mg.L ⁻¹)	5738	±	25	(2)	3240	±	34	(2)
SVT (mg.L ⁻¹)	3440	±	99	(2)	1165	±	13	(2)
SST (mg.L ⁻¹)	171	±	35	(2)	89	±	16	(2)
SSV (mg.L ⁻¹)	121	±	38	(2)	62	\pm	25	(2)
M _{SVT} (g)	64,3							
$C_X (g.L^{-1})$	27,1							
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,0							
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	6,5							
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					5,5			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,2							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,2			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,3							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					1,2			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,05							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,05			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					1701	±	20	(4)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					1152			
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,15			
X _{CH4} (%)					73			
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)					65,1			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					2,4			
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					1458			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					53,7			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					10			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					11,7			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					49			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					52,9			
V_A (mL.ciclo ⁻¹)	1070	±	12	(5)				
V_{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.7 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de 100 % vinhaça na Etapa I e Fase II no Ensaio M0/V100

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.1.2.6.2 Perfis ao longo do ciclo

A concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 4542 mgDQO.L⁻¹ e de 942 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 1893 mgDQO.L⁻¹ e 311 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.34 que o pH sofre uma pequena variação ao longo do ciclo (mínimo de 7,7 e máximo de 8), apresentando valor de 7,9 no efluente.





Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.35. Os ácidos voláteis totais se mantem na faixa de 490 mgHAc.L⁻¹ em 2 duas horas e logo começam a ser consumidos. O reator apresentou uma ótima capacidade tamponante, uma vez que o acúmulo de ácidos não impede a produção de alcalinidade a bicarbonato.



Figura 5.35 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M0/V100



O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser verificado através da Figura 5.36. A eficiência de remoção da matéria orgânica nas formas de Carboidrato e DQO foi de 93 % e 86 %, respectivamente.

Figura 5.36 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M0/V100



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.37, verifica-se que nos primeiros até 2 h de ciclo houve consumo intenso do etanol e maior produção de ácido acético, atingindo valor máximo de 305 mgHAc.L⁻¹, sendo o único detectado no final do ciclo, atingindo concentração de 10,2 mg.L⁻¹.





Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.38. Nota-se que a produção volumétrica de metano supera a de dióxido em todo o ciclo.



Figura 5.38 - Perfis dos volume na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no – Ensaio M0/V100

Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.39. Durante os primeiros 30min de ciclo o biogás gerado apresentava pouca diferença nas concentrações de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Depois de 1,5 hora de ciclo a concentração de CO₂ aumentou de 5,9 mmol.L⁻¹, atingindo 7,3 mmol.L⁻¹, enquanto a concentração de CH₄ foi de 11,5 mmol.L⁻¹ para 20,2 mmol.L⁻¹ no final do ciclo.

Figura 5.39 - Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono e vazão molar de metano ao longo do ciclo na Etapa I e Fase II no Ensaio M0/V100



Fonte: Autora (2017).

5.1.3 Consideração geral da Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)

Essa fase foi necessária para adaptar a biomassa a vinhaça, através da troca gradual de substrato. Os dados foram apresentados de forma a compreender a influência da vinhaça no

desempenho do reator. Os valores médios referente as condições de adaptação estão apresentados na Tabela 5.8.

Os resultados de sólidos totais e voláteis totais presente no afluente e efluente podem ser observados na Figura 5.40. A quantidade de sólidos presente no reator variou somente nas condições M100-V0 (100% melaço) e M80-V20 (80% melaço + 20% vinhaça), logo não houve variação, indicando que a biomassa estava bem aderida ao suporte inerte.

Figura 5.40 - Sólidos totais presente no afluente (\circ) e no efluente (\blacktriangle) durante a fase de adaptação do



Fonte: Autora (2017).

Apode ser melhor visualizada pela Figura 5.41. O aumento da porcentagem de vinhaça na água residuária afluente acarretou em uma ligeira queda no pH afluente e melhorou a capacidade tampão do meio, através da maior produção da alcalinidade a bicarbonato (Figura 5.42) e um maior consumo nos ácidos voláteis (Figura 5.43), consequentemente houve o aumento do pH efluente, variou de 7,7 a 8.

Pode-se observar que conforme acrescentada a vinhaça no meio, houve um aumento na concentração dos ácidos voláteis totais no afluente, sendo quase totalmente consumidos ao longo do ciclo. A oscilação nos valores de AVT do efluente durante os dois primeiros ensaios pode ser devido a um desequilíbrio da comunidade microbiana presente no meio, sendo reestabelecido nos ensaios seguintes. Esses resultados indicam que o reator apresentou uma estabilidade quanto a composição do substrato, apresentando capacidade tamponante para evitar o acúmulo de ácidos.

	(adapta	ição do lode	D)			
Parâmetro	M100 V0	M80 V20	M60 V40	M40 V60	M20 V80	M0 V100
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	1205	1056	813	539	649	718
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)	1093	943	661	456	630	632
ε _{MOT} (%)	77	79	85	90	87,2	85,1
ξ _{MOF} (%)	79	81	88	92	87,6	86,8
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	43	65	45	49	62	67
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	33	48	39	44	54	62
ε _{CT} (%)	99	98	98	97	96	93
ξ _{CF} (%)	99	98	98	97	97	94
pH (u)	7,7	7,8	7,9	8,0	8,0	8,0
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	504	421	106	59	62	76
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1004	1157	1425	1645	1661	1658
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	647	858	1350	1603	1617	1605
ST (mg.L ⁻¹)	3178	2485	2595	2761	3128	3240
SVT (mg.L ⁻¹)	1477	1134	1146	1015	994	1165
SST (mg.L ⁻¹)	113	106	130	83	123	89
SSV (mg.L ⁻¹)	87	89	104	63	74	62
M _{SVT} (g)	51,1	64,3	64,3	64,3	64,3	64,3
$C_X (g.L^{-1})$	21,3	26,6	27,2	27,1	27,1	27,1
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	7,05	7,04	7,22	7,35	6,90	6,52
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,60	5,60	6,12	6,60	6,00	5,54
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,33	0,33	0,27	0,30	0,30	0,24
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,30	0,21	0,22	0,20	0,20	0,20
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,10	3,65	2,69	2,10	2,30	1,32
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,00	3,60	2,63	2,00	2,20	1,20
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,19	0,14	0,10	0,08	0,10	0,05
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,19	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	2278	2142	2069	2141	2119	1701
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	1424	1406	1409	1519	1534	1152
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)	0,19	0,19	0,19	0,20	0,21	0,15
X _{CH4} (%)	63	66	68	71	72	73
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$	79,4	77,7	79,8	86	86,5	65
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	3,7	2,9	2,9	3,2	3,2	2,4
$PrV (mL-CNTP CH_4.L^{-1}.d^{-1})$	1779	1743	1787,6	1918	1938	1458
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	84	66	65,7	71	71,5	53,7
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	11,1	11,05	11,0	11,6	12,6	10,0
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	14,1	13,96	13,0	12,9	14,4	11,7
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)	19,5	21,31	29,7	40,8	38,2	49
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)	19,8	21,8	30,4	42,1	39,7	52,9
V_A (mL.ciclo ⁻¹)	1101	1120	1064	1076	1074	1070
V _{RES} (mL)	1300	1300	1300	1300	1300	1300

Tabela 5.8 - Valores médios dos parâmetros monitorados nas condições da Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.



Figura 5.41 – Valores de pH no afluente (○) e efluente (▲) durante a Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)

Fonte: Autora (2017).

Figura 5.42 - Alcalinidade a bicarbonato no afluente (○) e no efluente (▲) durante Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.43 - Ácidos voláteis totais no afluente (○) e no efluente (▲) durante Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)



Fonte: Autora (2017).

A variação na concentração da matéria orgânica na forma de DQO no afluente e efluente (amostras não filtradas e filtradas) ao longo das condições realizadas pode ser verificada pela Figura 5.44 e as respectivas eficiências de remoção pela Figura 5.45.

A variação da concentração afluente da matéria orgânica na forma de DQO foi devido as características da vinhaça não serem muito definidas. Apesar disso o reator apresentou estabilidade na remoção da DQO quando alcançados 60% de vinhaça na composição da água residuária. A eficiência de remoção da matéria orgânica foi melhorada conforme acréscimo da vinhaça, permanecendo com 86% de eficiência na condição com 100% de vinhaça, enquanto obteve 77% com a condição operando com 100% melaço. Os valores apresentados no efluente nas condições iniciais foi resultante do acúmulo dos ácidos voláteis gerados e não consumidos.



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.45 - Eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO do efluente nas amostras não filtradas (▲) e filtradas (x) da Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)



Fonte: Autora (2017).

A variação na concentração da matéria orgânica na forma de Carboidrato no afluente e efluente (amostras não filtradas e filtradas) ao longo das condições realizadas pode ser verificada pela Figura 5.46 e as respectivas eficiências de remoção pela Figura 5.47. A alta concentração de Carboidrato nas primeiras condições foi devido ao melaço, substrato utilizado. Apesar de apresentarem valores superiores, a eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidratos era de 99%, conforme o acréscimo da vinhaça no meio essa eficiência caiu, chegando a valores de 92% de remoção na condição de 100% vinhaça.

Figura 5.46 - Concentração de matéria orgânica na forma de Carboidrato do afluente (○) e efluente nas amostras não filtradas (▲) e filtradas (★) da Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.47 - Eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato do efluente nas amostras não filtradas (▲) e filtradas (x) da Etapa I e Fase II (adaptação do lodo)



Fonte: Autora (2017).

A variação na composição do biogás durante os ensaios realizados podem ser visualizado na Figura 5.48 e os volumes de biogás e metano podem ser verificados pela Figura 5.49. Pode-se verificar a influência da vinhaça na produção de metano. Apesar de apresentar menor produção volumétrica de biogás, a partir de 60% de vinhaça na composição

da água residuária a fração de metano no biogás atingiram valores maiores que 70%. A condição AD 6 (100% vinhaça) apresentou maior concentração molar de metano no gás (22 mmol.L⁻¹).



Fonte: Autora (2017).



Fonte: Autora (2017).

Em relação aos indicadores de desempenho, a presença da vinhaça na água residuária afluente aumentou a produtividade molar de metano, alcançando o valor máximo na condição AD 5 (20 % melaço + 80% vinhaça), sofrendo uma queda quando chegado a 100% de vinhaça (AD 6). Da mesma forma, o rendimento entre mol de metano produzido por matéria orgânica removida obteve o mesmo comportamento, com valor máximo alcançado de 14,4 mmolCH₄.gDQO.L⁻¹ na condição AD 5 e sofre uma queda na condição seguinte e volta a aumentar. O degrau nesses valores se deve a característica pouco biodegradável e abrasiva da vinhaça, causando um desequilíbrio quando retirada totalmente a fonte facilmente biodegradável.

5.2 ETAPA II – OTIMIZAÇÃO

Esta etapa durou 108 dias e foi dividida em dez condições (B5 – B20), a água residuária utilizada foi a base de vinhaça e suplementada com bicarbonato (variação de 20% a 10%) e ureia, o tempo de ciclo foi de 8 h, a estratégia de alimentação por batelada sequencial e a temperatura permaneceu na faixa de 55 \pm 2 °C. Ao final de cada condição experimental, quando identificada a estabilidade nos parâmetros analisados, foram realizados perfis para compreender melhor o comportamento do reator ao longo do ciclo, além de realizar o ajuste do modelo cinético aos dados experimentais para analisar a rota metabólica, em que são mostradas as velocidades de consumo do substrato, consumo/formação dos ácidos intermediários (etanol, ácidos acético, propiônico, butírico, valérico e capróico) e a formação de metano.

5.2.1 Condição B5 (Água residuária: vinhaça; 5000 mgDQO.L⁻¹; Batelada)

Esta condição corresponde ao Ensaio M0/V100 da Fase II da Etapa I. Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 5000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 6,77 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado com a água residuária a base de vinhaça e suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração de matéria orgânica afluente foi de 4810 \pm 245 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 6,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 1,3 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹.

5.2.1.1 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.9) e indicam uma maior velocidade na formação do ácido acético através do consumo do substrato (K_{1HAC}) e na acetogênese através do ácido propiônico (K_{6HAC}). A rota predominante para produção do metano foi pelo consumo do acetato K_{10M} (rota metanogênica acetoclástica). Portanto a adequação da rota metabólica proposta (Figura 5.50) é comprovada pelos resultados obtidos no monitoramento e ajuste cinético.

Etapa	Etapa Parâmetro (h ⁻¹)		
	<i>K'</i> 1 <i>S</i>	0,75	
	K _{1HAC}	0,76	
Uidrálise e goidegânese	K_{2HPR}	1,16	
Hidroitse e actaogenese	K_{3HBU}	1,32	
	K_{4HVA}	0,63	
	Къетон	0,10	
	K_{6HAC}	0,00	
	K _{9HAC}	1,15	
	K_{10HAC}	1,99	
Acatogânasa	K_{6HPR}	0,71	
Aceiogenese	K_{7HPR}	1,45	
	K_{7HBU}	6,95	
	K_{8HBU}	4,21	
	K _{8HVA}	1,00	
Matanogânasa	K_{10M}	1,33	
meianogenese	K_{11M}	0,00	

Tabela 5.9 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B5

Figura 5.50 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição B5



Fonte: Autora (2017).

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 6000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 8,16 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 7 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 6196 ± 378 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 8,4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 1,6 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 75,7 g.

5.2.2.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.10. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 92 ± 1 % e 94 ± 1 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 86 ± 1 % e 88 ± 1 %. O pH afluente foi de $6,9 \pm 0,1$ e o efluente foi de $8,2 \pm 0,1$. As médias da alcalinidade a bicarbonato no afluente e efluente foram de 288 ± 92 mgCaCO₃.L⁻¹ e 1878 ± 59 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 800 ± 59 mgHAc.L⁻¹ e 76 ± 25 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos voláteis totais (SSV) no efluente indica que o reator apresentou boa capacidade em reter a biomassa.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica consumida foi de 14 mmol $CH_{4.g}DQO^{-1}$. A produção de biogás foi de 2407 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 76 % e a produtividade molar de metano foi de 102 mol $CH_{4.m}^{-3}$.d⁻¹.

Parâmetro		Aflu	ente			Efluer	ite	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	6196	<u>+</u>	378	(5)	890	±	53	(4)
C _{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					771	±	60	(4)
ε _{мот} (%)					86	±	1	(4)
ξ _{MOF} (%)					88	±	1	(4)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1173	±	128	(4)	88	±	3	(4)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					74	±	9	(4)
ξ _{CT} (%)					92	±	1	(4)
ξ _{CF} (%)					94	±	1	(4)
pH (u)	6,9	±	0,1	(5)	8,2	±	0,14	(4)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	1023	±	48	(4)	92	±	8	(4)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	1015	±	67	(4)	1943	±	63	(4)
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	288	±	92	(4)	1878	±	59	(4)
ST (mg.L ⁻¹)	6619	±	126	(2)	3979	±	66	(2)
SVT (mg.L ⁻¹)	3939	±	47	(2)	1638	±	444	(2)
SST $(mg.L^{-1})$	257	±	92	(2)	128	±	6	(2)
SSV (mg.L ⁻¹)	189	±	103	(2)	101	±	41	(2)
M _{SVT} (g)	75,7							
C_X (g.L ⁻¹)	31,9							
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,8							
$COVA_{MO} (gDQO.L^{-1}.d^{-1})$	8,4							
$COVR_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					7,2			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,2			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,6							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					1,5			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,05			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					2407	±	26	(4)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					1819	±	21	(4)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,24			
X _{CH4} (%)					76			
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$					102			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					3			
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					2296			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					72			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					12			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					14			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					64			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					69			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1078	±	5	(4)				
V _{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.10 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 6000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B6

_

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.2.2.2 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 5757 mgDQO.L⁻¹ e de 1227 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 2530 mgDQO.L⁻¹ e 610 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.51 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,5 a 8,1, apresentando valor de 8,1 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.52 Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção (722 mgHAc.L⁻¹) a 1 h de ciclo. O acúmulo de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante do reator, de forma que os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato e geração de biogás.



Figura 5.52 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa II

Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.53. Observa-se que 91 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida até 2 h de ciclo. A remoção da DQO foi de 84% até a 4 h de ciclo, sendo de 87 % no efluente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.53 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B6



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.54, verifica-se que em 2 horas de ciclo o consumo do etanol prevaleceu em relação a sua produção e as concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico começaram a decair. No final foi detectado somente a concentração de ácido acético (22,1 mg.L⁻¹).



Figura 5.54 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa II e

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.55. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.56. Durante os primeiros 30min de ciclo o biogás gerado apresentava pouca diferença nas concentrações de metano (4,3 mmol.L⁻¹) e dióxido de carbono (2,6 mmol.L⁻¹). Depois de 1,5 hora de ciclo a concentração de CO₂ se manteve na faixa de 6,1 mmol.L⁻¹, atingindo 6,8 mmol.L⁻¹, enquanto a concentração de CH₄ foi de 20,5 mmol.L⁻¹ no final do ciclo.





Fonte: Autora (2017).

5.2.2.3 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.11) e indicam que a maior velocidade na formação do ácido acético é na acidogênese pelo consumo da matéria orgânica (K_{1HAC}) e do etanol (K_{11H}), a maior velocidade de formação do ácido propiônico foi pelo consumo da matéria orgânica (H_{2PR}). A produção do metano foi obtida principalmente a partir da rota acetoclástica (k_{10M}), mas também pela rota hidrogenotrófica (K_{11M}). Portanto a adequação da rota metabólica proposta (

Figura 5.57) é comprovada pelos resultados obtidos no monitoramento e ajuste cinético.

Tabela 5.11 - Parâmetros cinéticos da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B6

	U	
Etapa	Parâ	metro
	K'_{1S}	0,91
	K_{1HAC}	0,70
Hidrólica a agidagânasa	K_{2HPR}	0,83
Thuronse e actuogenese	K_{3HBU}	0,4
	K_{4HVA}	0,22
	K _{5ETOH}	0,02
	K _{6HAC}	0,00
	K_{9HAC}	0,84
	K _{10HAC}	1,36
Apotogônoso	K_{6HPR}	0,43
Acetogenese	K_{7HPR}	0,16
	K_{7HBU}	0,96
	K_{8HBU}	0,07
	K_{8HVA}	0,37
Matanagânaga	Клом	1,59
Wietanogenese	K_{11M}	0,61

Figura 5.57 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição 2



Fonte: Autora (2017).

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 7000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 9,22 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 7 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 7181 \pm 175 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 9,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 2,2 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 75,7 g.

5.2.3.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.12. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 93 ± 1 % e 94 ± 1 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 80 ± 3 % e 82 ± 3 %. O pH afluente foi de $6,9 \pm 0,1$ e o efluente foi de $8,1 \pm 0,2$. As médias da alcalinidade a bicarbonato no afluente e efluente foram de 57 ± 58 mgCaCO₃.L⁻¹ e 2139 ± 127 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 1391 ± 117 mgHAc.L⁻¹ e 276 ± 127 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. A quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente indica que o reator apresentou boa capacidade em reter a biomassa.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 14 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 2435 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 75% e a produtividade molar de metano foi de 105 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	Afluente			Efluente				
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	7181	±	175	(5)	1458	±	243	(4)
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)				~ /	1285	<u>+</u>	197	(4)
Е _{МОТ} (%)					80	<u>+</u>	3	(4)
ε _{MOF} (%)					82	±	3	(4)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1655	±	131	(5)	110	±	13	(5)
C_{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					99	±	9	(5)
ε _{CT} (%)					93	±	1	(5)
ε _{CF} (%)					94	±	1	(5)
pH (u)	6,9	±	0,1	(5)	8,1	\pm	0,2	(5)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	1391	±	117	(5)	276	\pm	127	(4)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	1043	±	29	(5)	2335	±	57	(4)
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	57	±	58	(5)	2139	±	127	(4)
ST $(mg.L^{-1})$	8713	±	550	(2)	4763	\pm	214	(2)
SVT (mg.L ⁻¹)	5005	±	202	(2)	2540	\pm	1573	(2)
SST (mg.L ⁻¹)	268	±	161	(2)	155	\pm	18	(2)
SSV (mg.L ⁻¹)	202	±	122	(2)	119	\pm	21	(2)
M _{SVT} (g)	75,7							
$C_X (g.L^{-1})$	32,7							
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,8							
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	9,5							
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					7,5			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,2			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,2							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					2,0			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					2435	\pm	62	(4)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					1827	\pm	40	(4)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,24			
X _{CH4} (%)					75			
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$					105			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					3			
$PrV (mL-CNTP CH_4.L^{-1}.d^{-1})$					2365			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					72			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					11,2			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					14			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					48			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					52			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1018	±	72	(5)				
V _{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.12 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 7000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B7

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.2.3.2 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 6896 mgDQO.L⁻¹ e de 1882 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 2825 mgDQO.L⁻¹ e 581 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.58 a variação do pH ao longo do ciclo (7,7 - 8,4).



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.59. Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção (864 mgHAc.L⁻¹) em 1 hora de ciclo. O acúmulo de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante do reator, de forma que os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade e geração de biogás.



Figura 5.59 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B7

Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.60. Observa-se que 92 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em até 2 horas de ciclo. A remoção da DQO foi de 79 % em 4 horas de ciclo, sendo de 83 % no efluente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.60 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B7



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.61, verifica-se que em 2 horas de ciclo o consumo do etanol prevaleceu em relação a sua produção e as concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico começaram a decair. No final foi detectado somente a concentração de ácido acético (31,2 mg.L⁻¹).



Figura 5.61 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa II e

Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.62. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.63. Durante os primeiros 30min de ciclo o biogás gerado apresentava pouca diferença nas concentrações de metano (4,6 mmol.L⁻¹) e dióxido de carbono (2,4 mmol.L⁻¹). Depois de 1,5h de ciclo a concentração de CO₂ se manteve na faixa de 5,9 mmol.L⁻¹, atingindo 6,6 mmol.L⁻¹, enquanto a concentração de CH₄ foi de 19,6 mmol.L⁻¹ no final do ciclo, correspondendo a 75% da fração molar do biogás.



Figura 5.63 - Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono e vazão molar diária de

Fonte: Autora (2017).

5.2.3.3 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.13) e indicam que na etapa acidogênica a maior velocidade foi na formação do ácido propiônico pelo consumo da matéria orgânica. Na acetogênica a maior velocidade foi da formação do ácido propiônico pelo consumo do ácido butírico (H_{7HBU}). A produção de metano foi maior na rota metanogênica acetoclástica e menor pela rota hidrogenotrófica. Portanto o modelo cinético foi ajustado de modo adequado pelos dados experimentais (Figura 5.64).

Etapa	Parâmetro			
	K'_{IS}	0,69		
	K_{IHAC}	0,86		
Hidrólise e acidogênese	K_{2HPR}	1,31		
	K_{3HBU}	0,75		
	K_{4HVA}	0,31		
	K_{5ETOH}	0,03		
	K _{6HAC}	0,18		
	K_{9HAC}	1,18		
	K_{10HAC}	1,80		
A	K_{6HPR}	0,64		
Acetogenese	K_{7HPR}	0,38		
	K_{7HBU}	2,97		
	K_{8HBU}	1,03		
	K_{8HVA}	0,55		
	K _{10M}	1,44		
Metanogenese	K_{11M}	0,17		

Tabela 5.13 - Parâmetros cinéticos da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B7





Fonte: Autora (2017).

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 8000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 10,72 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 7 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 8259 ± 383 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 11,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 1,7 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 75,7 g.

4.1.1.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.14. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 92 ± 1 % e 94 ± 1 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 85 ± 1 % e 87 ± 1 %. O pH afluente foi de $5,9 \pm 0,6$ e o efluente foi de $8,2 \pm 0,1$. As médias da alcalinidade a bicarbonato no afluente e efluente foram de 0 mgCaCO₃.L⁻¹ e 2386 ± 46 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 2000 ± 131 mgHAc.L⁻¹ e 172 ± 39 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos voláteis totais (SSV) no efluente indica que o reator apresentou boa capacidade em reter a biomassa.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida foi de 15,1 mmol $CH_{4.g}DQO^{-1}$. A produção de biogás foi de 3264 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 76 % e a produtividade molar de metano foi de 141 mol $CH_{4.m}^{-3.d^{-1}}$.

Parâmetro	,	Aflu	ente			Eflue	nte	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	8259	<u>+</u>	383	(5)	1273	<u>+</u>	109	(5)
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					1046	±	131	(5)
ξ _{MOT} (%)					85	\pm	1	(5)
ξ _{MOF} (%)					87	\pm	1	(5)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1277	±	252	(5)	98	±	19	(5)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					76	±	17	(5)
ξ _{CT} (%)					92	<u>+</u>	1	(5)
ξ _{CF} (%)					94	±	1	(5)
pH (u)	5,9	±	0,6	(5)	8,2	\pm	0,14	(5)
AVT (mgHAc. L^{-1})	2000	±	131	(4)	172	\pm	39	(4)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	691	±	67	(4)	2508	±	69	(4)
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	0	±	0	(4)	2386	\pm	46	(4)
ST $(mg.L^{-1})$	8528	±	730	(2)	4516	\pm	45	(2)
SVT (mg.L ⁻¹)	5210	±	758	(2)	1491	±	140	(2)
SST $(mg.L^{-1})$	334	±	354	(2)	187	\pm	44	(2)
SSV $(mg.L^{-1})$	279	±	324	(2)	148	\pm	23	(2)
M _{SVT} (g)	75,7							
$C_X (g.L^{-1})$	32,2							
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,8							
$COVA_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	11,1							
$COVR_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					9,4			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,3							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,3			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,7							
COVR _c (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					1,6			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,05			
V_G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					3264	<u>+</u>	18	(4)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					2477	<u>+</u>	11	(4)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,33			
X _{CH4} (%)					76			
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)					141			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					4			
PrV $(mL-CNTP CH_4.L^{-1}.d^{-1})$					3163			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					98			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					12,7			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					15,1			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					82			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					89			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1050	±	150	(3)				
V _{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.14 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 8000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B8

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.2.4.1 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente nas formas de DQO e de Carboidrato foi de 8097 mgDQO.L⁻¹ e de 1173 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 3549 mgDQO.L⁻¹ e 469 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.65 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,5 a 8,1 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.66. Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção (1243 mgHAc.L⁻¹) em 2 horas de ciclo. O acúmulo desses ácidos não comprometeu a capacidade tamponante do reator, deste modo os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato e geração de biogás.



Figura 5.66 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B8

Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.67. Observa-se que 92 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em até 2 horas de ciclo. A remoção da DQO foi de 78 % em 4 horas de ciclo, sendo de 87 % no efluente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.67 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B8



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.68, verifica-se que em 2 horas de ciclo o consumo do etanol prevaleceu em relação a sua produção e as concentrações dos ácidos acético, butírico e valérico começaram a decair. No final foi detectada concentrações dos ácidos acético (97,5 mg.L⁻¹) e propiônico (72,2 mg.L⁻¹).





Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.69. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.



Figura 5.69 - Perfis dos volumes na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B8

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.70. As concentrações no final do ciclo de CO_2 e CH_4 foram de 6,5 mmol.L⁻¹ e 20,5 mmol.L⁻¹, correspondendo a 76 % da fração molar do biogás.





Fonte: Autora (2017).

5.2.4.2 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.15) e indicam que a maior velocidade na formação do ácido acético e propiônico é na acidogênese pelo consumo

Fonte: Autora (2017).

da matéria orgânica (K_{1HAC} e K_{2HPr}), a maior velocidade de formação do ácido propiônico foi pelo consumo do ácido butírico (H_{7HPR}). A rota com maior velocidade para produção do metano foi devido ao K_{10M} (rota metanogênica acetoclástica). Vale mencionar que o modelo cinético foi ajustado de modo adequado aos dados experimentais (Figura 5.71).

Condição	000			
Etapa	Etapa Parâme			
	K'_{IS}	0,84		
	K_{IHAC}	0,94		
Hidrólise e acidogênese	K_{2HPR}	0,94		
	K_{3HBU}	0,43		
	K_{4HVA}	0,60		
	K_{5ETOH}	0,00		
	K _{6HAC}	0,42		
	K_{9HAC}	0,74		
	K_{10HAC}	2,38		
Acatagânasa	K_{6HPR}	0,26		
Acetogenese	K_{7HPR}	1,63		
	K_{7HBU}	1,39		
	K_{8HBU}	1,05		
	K_{8HVA}	0,67		
Matanagânaga	К _{10М}	0,82		
Metanogenese	K_{11M}	0,00		

Tabela 5.15 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B8

Figura 5.71 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição 4



Fonte: Autora (2017).

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 9000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 12,34 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 7 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 8947 ± 89 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 12,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 2,3 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 75,7 g.

5.2.5.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.16. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 94 ± 1 % e 95 ± 1 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 83 ± 1 % e 86 ± 2 %. O pH afluente foi de $5,2 \pm 0,3$ e o efluente foi de $8,3 \pm 0,1$. As médias da alcalinidade a bicarbonato no afluente e efluente foram de 0 mgCaCO₃.L⁻¹ e 2451 ± 144 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 2990 ± 177 mgHAc.L⁻¹ e 486 ± 82 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. A quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente foi atribuída aos sólidos contidos na vinhaça.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 16 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 3766 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 77% e a produtividade molar de metano foi de 162 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.
Parâmetro	Afluente				Efluente				
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	8947	±	89	(4)	1534	<u>+</u>	124	(4)	
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					1260	±	156	(4)	
ξ _{MOT} (%)					83	<u>+</u>	1	(4)	
ξ _{MOF} (%)					86	<u>+</u>	2	(4)	
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1646	±	374	(4)	95	±	8	(5)	
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					73	<u>+</u>	4	(5)	
ξ _{CT} (%)					94	<u>+</u>	1	(5)	
ξ _{CF} (%)					95	±	1	(5)	
pH (u)	5,2	±	0,3	(4)	8,3	\pm	0,07	(5)	
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	2990	±	177	(4)	486	\pm	82	(4)	
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	744	±	69	(4)	2796	<u>+</u>	91	(4)	
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	0	±	0	(4)	2451	<u>+</u>	144	(4)	
ST (mg.L ⁻¹)	9925	±	2807	(2)	4454	\pm	371	(2)	
SVT (mg.L ⁻¹)	6272	±	1765	(2)	1216	<u>+</u>	178	(2)	
SST (mg.L ⁻¹)	120	±	23	(2)	184	\pm	31	(2)	
SSV (mg.L ⁻¹)	84	±	3	(2)	159	\pm	10	(2)	
M _{SVT} (g)	75,7								
$C_X (g.L^{-1})$	31,6								
C _{X'} (g.suporte ⁻¹)	1,8								
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	12,3								
$COVR_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					10,2				
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4								
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,3				
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,3								
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					2,1				
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1								
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1				
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					3766	±	21	(4)	
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					2891	±	17	(4)	
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,39				
X _{CH4} (%)					77				
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$					162				
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					5,1				
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					3622				
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					115				
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					13				
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					16				
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					72				
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					76				
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1095	±	10	(4)					
V _{RES} (mL)	1300								

Tabela 5.16 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 9000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B9

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.2.5.2 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 8937 mgDQO.L⁻¹ e de 1961 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 4179 mgDQO.L⁻¹ e 488 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.72 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,5 a 8,2 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.73. Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção (1523 mgHAc.L⁻¹) em 1,5 hora de ciclo.





Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.74. Observa-se que 92 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato foi consumida em até 1,5 hora de ciclo. A a remoção da DQO foi de 77 % em 4 horas de ciclo, sendo de 84 % no efluente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.74 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B9



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.75. Nota-se que todo o ácido acético produzido durante o ciclo foi consumido. Houve um aumento na concentração de ácido propiônico em 2 horas de ciclo. No final foi detectado concentração de ácido acético (448,4 mg.L⁻¹) e ácido propiônico (87,3 mg.L⁻¹, valor correspondente ao dobro do início do ciclo).



Figura 5.75 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa II e

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.76. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.



3

2

Figura 5.76 - Perfis dos volumes na CNTP de metano e dióxido de carbono ao longo do ciclo na

0

1

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.77. As concentrações no final do ciclo de CO2 e CH4 foram de 6,5 mmol.L⁻¹ e 21,05 mmol.L⁻¹, correspondendo a 76% da fração molar do biogás.

4

Tempo (hora)

5

6

7

8





Fonte: Autora (2017).

5.2.5.3 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.17) e indicam que a maior velocidade na formação do ácido acético é na acetogênese pelo consumo do etanol

Fonte: Autora (2017).

 (K_{10HAc}) , a maior velocidade de formação do ácido propiônico foi pelo consumo da matéria orgânica (H_{2HPR}). A rota com maior velocidade para produção do metano foi devido ao K_{10M} (rota metanogênica acetoclástica). Vale mencionar que o modelo cinético foi ajustado de modo adequado aos dados experimentais (Figura 5.78).

Etapa	Parâmetro				
	K'_{IS}	1,00			
	K_{1HAC}	0,00			
Hidrólica a acidação aco	K_{2HPR}	1,42			
Hidrolise e acidogenese	K_{3HBU}	0,66			
	K_{4HVA}	0,75			
	K _{5ETOH}	0,78			
	K _{6HAC}	1,46			
	K_{9HAC}	0,90			
	K_{10HAC}	3,44			
A anto gâneso	K_{6HPR}	0,05			
Acetogenese	K_{7HPR}	0,00			
	K_{7HBU}	0,56			
	K_{8HBU}	0,00			
	K_{8HVA}	0,73			
Matan a sên a sa	K _{10M}	0,73			
wietanogenese	K_{11M}	0,00			

Tabela 5.17 - Parâmetros cinéticos da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B9

Figura 5	.78 -	Dados	exper	iment	ais (r	narca	adore	es) e	mod	elo	(linha)) do	substrato	, ácidos	s inter	medi	ários	e
					me	tano	na I	Etapa	ı II e	Cor	ndição	B9						



Fonte: Autora (2017).

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 10000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 13,71 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 14 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 10345 \pm 684 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 14,2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 2,3 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 75,7 g.

5.2.6.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.18. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de $93 \pm 2 \%$ e $95 \pm 2 \%$, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de $79 \pm 2 \%$ e $82 \pm 1 \%$. O pH afluente foi de $5,8 \pm 0,7$ e o efluente foi de $8,2 \pm 0,1$. A média da alcalinidade a bicarbonato no efluente foi de 2138 ± 503 mgHAc.L⁻¹ e 924 ± 207 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. Atribuiu-se a quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente aos sólidos presente na vinhaça.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 16,1 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 4114 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 78% e a produtividade molar de metano foi de 179 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	Afluente				Efluente				
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	10345	±	684	(9)	2204	±	225	(8)	
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)				. ,	1863	±	211	(8)	
ε _{мот} (%)					79	±	2	(8)	
ε _{MOF} (%)					82	±	1	(8)	
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	1703	±	149	(7)	116	±	12	(6)	
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					87	±	11	(6)	
ξ _{CT} (%)					93	±	0	(5)	
ξ _{CF} (%)					95	±	0	(5)	
pH (u)	5,8	±	0,7	(9)	8,2	\pm	0,08	(9)	
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	2138	±	503	(7)	924	\pm	207	(5)	
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	1058	±	163	(7)	2939	\pm	101	(5)	
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	66	\pm	121	(7)	2284	±	169	(5)	
ST (mg.L ⁻¹)	9868	\pm	85	(2)	5631	±	264	(2)	
SVT (mg.L ⁻¹)	5825	±	98	(2)	1772	\pm	110	(2)	
SST (mg.L ⁻¹)	216	\pm	8	(2)	290	±	6	(2)	
SSV (mg.L ⁻¹)	123	±	27	(2)	204	\pm	23	(2)	
M _{SVT} (g)	75,7								
C_X (g.L ⁻¹)	31,6								
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,8								
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	14,2								
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					11,2				
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4								
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,4				
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	2,3								
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					2,2				
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1								
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1				
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					4114	\pm	109	(6)	
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					3204	±	73	(6)	
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,43				
X _{CH4} (%)					78				
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$					179				
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					6				
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					4016				
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					127				
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					12,6				
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					16,1				
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					77				
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					82				
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1094	±	12	(8)					
V _{RES} (mL)	1300								

Tabela 5.18 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 10000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B10

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 9600 mgDQO.L⁻¹ e de 1527 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 4618 mgDQO.L⁻¹ e 835 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.79 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,7 a 8,3 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.52. Os ácidos voláteis totais tem o pico de produção (1605 mgHAc.L⁻¹) em 1 hora de ciclo. O acúmulo de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante do reator, portanto os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade e geração de biogás.





Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.81. Observa-se que 90 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato e 72 % na forma de DQO foram consumidas em 3 horas de ciclo, alcançando no final do ciclo a eficiência de 94 % e 80 %, respectivamente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.81 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B10



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.82, Nota-se que todo o ácido acético produzido durante o ciclo foi consumido. Houve um aumento na concentração de ácido propiônico em 3 horas de ciclo (65,5 mgHPR.L⁻¹ a 225,3 mgHPR.L⁻¹). No final foi detectada concentração somente de ácido acético (541 mg.L⁻¹) e ácido propiônico (98,7 mg.L⁻¹). A concentração do etanol de 295 mg.L⁻¹ é consumida ao longo do ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.83. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.84. As concentrações no final do ciclo de CO_2 e CH_4 foram de 6,4 mmol.L⁻¹ e 22,0 mmol.L⁻¹, correspondendo a 78% da fração molar do biogás.





Fonte: Autora (2017).

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.19) e indicam que a maior velocidade na formação do ácido acético é na acidogênese pelo consumo da matéria orgânica (K_{1HAc}) e do etanol (K_{10HAc}) e a formação do ácido propiônico foi pelo consumo da matéria orgânica (H_{2HPR}). Vale mencionar que o modelo cinético foi ajustado de modo adequado aos dados experimentais (Figura 5.85).

Etapa	Parâmetro				
	K'_{IS}	0,75			
	K_{1HAC}	1,05			
	K_{2HPR}	0,91			
Hidronse e acidogenese	K_{3HBU}	0,31			
	K_{4HVA}	0,31			
	K _{5ETOH}	0,04			
	K _{6HAC}	0,61			
	K_{9HAC}	0,46			
	K_{10HAC}	2,74			
	K_{6HPR}	0,10			
Acetogenese	K_{7HPR}	0,09			
	K_{7HBU}	0,16			
	K_{8HBU}	0,08			
	K_{8HVA}	0,14			
	К _{10М}	0,59			
Metanogenese	K_{11M}	0,00			

Tabela 5.19 - Parâmetros cinéticos da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B10

Figura 5.85 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição B10



Fonte: Autora (2017).

104

5.2.7 Condição B12 (Água residuária: vinhaça; 12000 mgDQO.L⁻¹; Batelada)

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 12000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 15,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 14 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 12270 \pm 281 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 16,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 3,6 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 86,2 g.

5.2.7.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.20. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de $92 \pm 2 \%$ e $94 \pm 2 \%$, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de $77 \pm 4 \%$ e $82 \pm 3 \%$. O pH afluente foi de $6,4 \pm 0,5$ e o efluente foi de $8,2 \pm 0,2$. A média da alcalinidade a bicarbonato no efluente foi de 3067 ± 141 mgCaCO₃.L⁻¹. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 2522 ± 420 mgHAc.L⁻¹ e 713 ± 113 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. Atribuiu-se a quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente aos sólidos presente na vinhaça.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RCMR_{MO}) foi de 15,1 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 4253 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 78 % e a produtividade molar de metano foi de 188 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro		Afl	uente	0	I	Eflue	ente	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	12270	±	281	(7)	2866	±	473	(7)
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					2235	±	357	(7)
E _{MOT} (%)					77	±	4	(7)
E _{MOF} (%)					82	±	3	(7)
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	2700	±	713	(7)	217	<u>+</u>	39	(7)
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					158	±	26	(7)
E _{CT} (%)					92	±	2	(7)
E _{CF} (%)					94	±	2	(7)
pH (u)	6,39	±	0,5	(10)	8,17	±	0,17	(10)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	2522	±	420	(10)	713	±	113	(6)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	1492	±	229	(10)	3573	±	198	(6)
AB (mgCaCO ₃ . L^{-1})	51	±	63	(10)	3067	±	141	(6)
ST (mg. L^{-1})	13886	±	494	(4)	7263	±	437	(4)
SVT (mg.L ⁻¹)	7870	±	350	(4)	2079	±	180	(4)
SST (mg.L ⁻¹)	371,5	±	238	(4)	283	±	125	(4)
SSV (mg.L ⁻¹)	270	±	186	(4)	211	±	91	(4)
M _{SVT} (g)	86,2							
$C_X (g.L^{-1})$	37,0							
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,9							
$COVA_{MO}$ (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	16,3							
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					12,5			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4							
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,3			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,6							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					3,3			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					4253	±	18	(6)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					3268	±	82	(6)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,44			
X _{CH4} (%)					78			
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)					188			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					5			
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					4211			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					114			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					11,6			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					15,1			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					53			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					57			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1028	±	6	(9)				
V _{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.20 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 12000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B12

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.2.7.2 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 12593 mgDQO.L⁻¹ e de 2638 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 5393 mgDQO.L⁻¹ e 926 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.86 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 8,2 a 8,5 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.87. Os ácidos voláteis totais alcançaram o valor máximo (1902 mgHAc.L⁻¹) a 1 h de ciclo. O acúmulo de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante do reator, portanto os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato e geração de biogás.



Figura 5.87 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B12

Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.88. Observa-se que 93 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato e 76 % na forma de DQO foram consumidas em 3 horas de ciclo, alcançando no final do ciclo a eficiência de 95 % e 86 %, respectivamente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.88 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B12



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.89. Nota-se que todo o ácido acético produzido durante o ciclo foi consumido, possuindo maior concentração em 2 horas de ciclo (1256 mg.L⁻¹), nesse período percebe-se o acúmulo dos ácidos propiônico (251,4 mg.L⁻¹), butírico (65 mg.L⁻¹) e valérico (68,2 mg.L⁻¹). No final foi detectada concentração somente de ácido acético (569 mg.L⁻¹) e ácido propiônico (119 mg.L⁻¹). A concentração inicial do etanol de 319 mg.L⁻¹ é consumida ao longo do ciclo.



Figura 5.89 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa II e

Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.90. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.91. As concentrações no final do ciclo de CO_2 e CH_4 foram de 6,4 mmol.L⁻¹ e 22,4 mmol.L⁻¹, correspondendo a 78 % da fração molar do biogás.

Figura 5.91 - Perfis das concentrações de metano e dióxido de carbono e vazão molar diária de metano ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B12



Fonte: Autora (2017).

5.2.7.3 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.21). Na acidogênese a maior velocidade na formação do ácido acético é pelo consumo do etanol, matéria orgânica e

ácido propiônico (K_{10HAC} , K_{1HAC} e K_{6HAC}). Na acetogênese a maior velocidade de formação do ácido propiônico foi pela rota do consumo do ácido butírico (H_{7HBU}). A rota com maior velocidade para produção do metano foi a metanogênica acetoclástica K_{10M} . Vale mencionar que o modelo cinético foi ajustado de modo adequado aos dados experimentais (Figura 5.92).

Eterne Bunêmatare								
Etapa	Parâi	netro						
	K'_{IS}	1,12						
	K_{IHAC}	1,55						
Hidrólica a agidagânaça	K_{2HPR}	0,89						
Hidronse e actuogenese	K_{3HBU}	0,10						
	K_{4HVA}	0,41						
	K_{5ETOH}	0,16						
	K_{6HAC}	1,41						
	K_{9HAC}	0,83						
	K_{10HAC}	3,50						
Acotogânoso	K_{6HPR}	0,06						
Acetogenese	K_{7HPR}	0,34						
	K_{7HBU}	1,29						
	K_{8HBU}	1,32						
	K_{8HVA}	0,41						
Matanagânaga	К _{10М}	0,82						
Metanogênese	K_{11M}	0,00						

Tabela 5.21 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B12

Figura 5.92 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição B12



Fonte: Autora (2017).

5.2.8 Condição B14 (Água residuária: vinhaça; 14000 mgDQO.L⁻¹; Batelada)

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 14000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 18,26 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 14 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 13632 \pm 459 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 17,8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 3,4 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 86,2 g.

5.2.8.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.22. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 92 ± 1 % e 95 ± 1 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 80 ± 2 % e 84 ± 1 %. O pH afluente foi de $6,7 \pm 0,6$ e o efluente foi de $8,5 \pm 0,1$. As médias da alcalinidade a bicarbonato no afluente e efluente foram de 25 ± 66 mgCaCO₃.L⁻¹ e 3964 ± 183 mgCaCO₃.L⁻¹, respectivamente. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 3269 ± 568 mgHAc.L⁻¹ e 727 ± 61 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. Atribuiu-se a quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente aos sólidos presente na vinhaça.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 16,3 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 5152 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 77% e a produtividade molar de metano foi de 231 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	neennaçao	ente	20 X O.T	Efluente				
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	13632	±	459	(3)	2792	+	263	(5)
C_{MOF} (mgDOO.L ⁻¹)		_		(-)	2156		135	(5)
E _{MOT} (%)					80	±	2	(5)
E _{MOF} (%)					84	<u>+</u>	1	(5)
C_{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	2623	±	651	(8)	203	<u>+</u>	11	(6)
C_{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)				. ,	141	\pm	17	(6)
ε _{CT} (%)					92	±	1	(6)
ε _{CF} (%)					95	±	1	(6)
pH (u)	6,75	±	0,6	(10)	8,45	±	0,14	(11)
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	3269	±	568	(8)	727	<u>+</u>	61	(5)
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1964	±	369	(8)	4479	<u>+</u>	141	(5)
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	25	±	66	(8)	3964	±	183	(5)
ST (mg.L ⁻¹)	15426	±	829	(4)	7992	±	258	(4)
SVT (mg.L ⁻¹)	8964	±	395	(4)	2413	\pm	448	(4)
SST (mg.L ⁻¹)	354	\pm	309	(4)	836	±	329	(4)
SSV (mg.L ⁻¹)	245	±	242	(4)	626	±	263	(4)
M _{SVT} (g)	86,2							
$C_X (g.L^{-1})$	37,5							
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	1,9							
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	17,8							
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					14,1			
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5				<u> </u>			
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,4			
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3,4							
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					3,2			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1			
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					5152	±	225	(5)
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					3967	±	163	(6)
$n_{CH4} (molCH_4.d^{-1})$					0,53			
X _{CH4} (%)					77			
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$					231			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					6,0			
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					5175			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					138			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					13,0			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					16,3			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					67			
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					73			
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1000	±	11	(11)				
V _{RES} (mL)	1300							

Tabela 5.22 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 14000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B14

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.2.8.2 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 13270 mgDQO.L⁻¹ e de 2102 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 6479 mgDQO.L⁻¹ e 883 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.93 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,7 a 8,2 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.94. Os ácidos voláteis totais alcançaram o valor máximo (2118 mgHAc.L⁻¹) a 1,5 h de ciclo. O acúmulo de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante do reator, portanto os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato e geração de biogás.





Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.95. Observa-se que 90 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato e 74 % na forma de DQO foram consumidas em 3 horas de ciclo, alcançando no final do ciclo a eficiência de 94 % e 83 %, respectivamente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.95 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B14



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.96. Nota-se que todo o ácido acético produzido durante o ciclo foi consumido, possuindo maior concentração em 2 horas de ciclo (1346 mg.L⁻¹), nesse período percebe-se o acúmulo dos ácidos propiônico (278,2 mg.L⁻¹), butírico (73 mg.L⁻¹) e valérico (80,2 mg.L⁻¹). No final foi detectada concentração somente de ácido acético (394 mg.L⁻¹) e ácido propiônico (130 mg.L⁻¹). A concentração inicial do etanol de 328 mg.L⁻¹ é consumida ao longo do ciclo.



Figura 5.96 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa II e

Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.97. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.98. As concentrações no final do ciclo de CO_2 e CH_4 foram de 6,6 mmol.L⁻¹ e 22,7 mmol.L⁻¹, correspondendo a 77 % da fração molar do biogás.





Fonte: Autora (2017).

4.1.1.2 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.23), na etapa da acidogênese a maior velocidade na formação do ácido acético foi pelo consumo do etanol

 (K_{10HAC}) , na acetogênese a maior velocidade de formação do ácido propiônico foi pelo consumo do ácido butírico (H_{7HPR}) . O metano produzido foi prioritariamente pela rota metanogênica acetoclástica (K_{10M}) . Vale mencionar que o modelo cinético foi ajustado de modo adequado aos dados experimentais (Figura 5.99).

Etapa	Parametro				
	K'_{IS}	0,93			
	K_{IHAC}	0,00			
Hidrólica e acidogânece	K_{2HPR}	0, 98			
Hidroffse e actuogenese	K_{3HBU}	0,56			
	K_{4HVA}	0,59			
	K _{5ETOH}	1,19			
	K _{6HAC}	1,75			
	K_{9HAC}	1,16			
	K_{10HAC}	5,19			
Acetogânese	K_{6HPR}	0,07			
Acetogenese	K_{7HPR}	0,00			
	K_{7HBU}	1,29			
	K_{8HBU}	0,78			
	K_{8HVA}	0,60			
Matanagânaga	К _{10М}	0,81			
wietanogenese	K_{11M}	0,00			

Tabela 5.23 - Parâmetros cinéticos da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B14

Figura 5.99 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição B14



Fonte: Autora (2017).

5.2.9 Condição B17 (Água residuária: vinhaça; 17000 mgDQO.L⁻¹; Batelada)

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 17000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 22,19 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 14 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 17068 \pm 430 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 22,3 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 4,2 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 106,1 g. Devido a alta quantidade AB produzida nas condições anteriores, foi possível reduzir a relação de bicarbonato 0,1 g por 1000 mgDQO.L⁻¹ adicionada a água residuária.

5.2.9.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.18. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 91 \pm 2 % e 93 \pm 2 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 75 \pm 1 % e 80 \pm 1 %. O pH afluente foi de 5,7 \pm 0,3 e o efluente foi de 8,3 \pm 0,1. A média da alcalinidade a bicarbonato no efluente foi de 4280 \pm 312 mgCaCO₃.L⁻¹. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 4280 \pm 617 mgHAc.L⁻¹ e 1284 \pm 259 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. Atribuiu-se a quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente aos sólidos presente na vinhaça.

O rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 15,4 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 5842 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 77% e a produtividade molar de metano foi de 257 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	Afluente				Efluente				
C _{MOT} (mgDOO L ⁻¹)	17068	±	430	(10)	4240	±	210	(5)	
C_{MOF} (mgDQQ L ⁻¹)		_		()	3386		234	(5)	
ε _{мот} (%)					75	±	1	(5)	
EMOF (%)					80	±	1	(5)	
C_{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	3212,5	±	572	(9)	310	±	79	(6)	
C_{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)				. ,	224	±	46	(6)	
E _{CT} (%)					91	±	2	(6)	
E _{CF} (%)					93	±	2	(6)	
pH (u)	5,7	±	0,3	(10)	8,3	±	0,1	(6)	
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	4280	±	617	(10)	1284	±	259	(6)	
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	1663	±	239	(10)	4482	±	213	(6)	
AB $(mgCaCO_3.L^{-1})$	0	±	0	(10)	3570	±	312	(6)	
ST (mg.L ⁻¹)	18964	±	1485	(4)	9476	±	862	(4)	
SVT (mg. L^{-1})	11672	±	928	(4)	2832	±	280	(4)	
SST (mg.L ⁻¹)	655	±	465	(4)	524	±	127	(4)	
SSV (mg.L ⁻¹)	530	±	413	(4)	367	±	98	(4)	
M _{SVT} (g)	106,1								
$C_X (g.L^{-1})$	46,1								
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	2,6								
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	22,3								
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					16,7				
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5								
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,4				
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,2								
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					3,8				
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1								
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1				
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					5842	±	212	(5)	
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					4422	±	93	(5)	
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,59				
X _{CH4} (%)					77				
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$					257				
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					5,6				
PrV (mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)					5765				
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					125				
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					11,5				
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					15,4				
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					61				
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					68				
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	1001	±	17	(10)					
V _{RES} (mL)	1300								

Tabela 5.24 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 17000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B17

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 16569 mgDQO.L⁻¹ e de 4666 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 7359 mgDQO.L⁻¹ e 829 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.100 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,9 a 8,1 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.101. Os ácidos voláteis totais alcançaram o valor máximo (2582 mgHAc.L⁻¹) a 1,5 h de ciclo. O acúmulo de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante, sendo que a produção de alcalinidade a bicarbonato foi crescente até o final do ciclo (3997 mgCaCO₃.L⁻¹).





Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.102. Observa-se que 93 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato e 70 % na forma de DQO foram consumidas em 3 horas de ciclo, alcançando no final do ciclo a eficiência de 96 % e 81 %, respectivamente. A diferença na velocidade de consumo da matéria orgânica nas formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição do afluente, havendo um aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.102 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B17



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.103. Nota-se que todo o ácido acético produzido durante o ciclo foi consumido, possuindo maior concentração em 1,5 hora de ciclo (1368 mg.L⁻¹) e em 2 horas de ciclo percebe-se o acúmulo dos ácidos propiônico (307,4 mg.L⁻¹), butírico (95 mg.L⁻¹) e valérico (91 mg.L⁻¹). No final foi detectada concentração somente de ácido acético (420 mg.L⁻¹) e ácido propiônico (152 mg.L⁻¹).





Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.104. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.105. As concentrações no final do ciclo de CO_2 e CH_4 foram de 6,8 mmol.L⁻¹ e 22,8 mmol.L⁻¹, correspondendo a 77 % da fração molar do biogás.





Fonte: Autora (2017).

4.1.1.3 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.25). Na etapa da acidogênese a maior velocidade na formação do ácido acético foi pelo consumo do etanol

 (K_{10HAC}) , na acetogênese a maior velocidade de formação foi do ácido acético (K_{6HAC}) e do ácido propiônico foi pelo consumo do ácido butírico (H_{7HPR}) e a formação do ácido butírico foi pela rota de consumo do ácido valérico (H_{8HBU}) . O metano produzido foi prioritariamente pela rota metanogênica acetoclástica (K_{9M}) . Portanto a adequação da rota metabólica proposta (Figura 5.106) é comprovada pelos resultados obtidos nos experimentos.

Etapa	Parân	netro
	K'_{IS}	0,70
	K_{1HAC}	1,35
Hidrólise e acidogênese	K_{2HPR}	0,97
	K_{3HBU}	0,50
	K_{4HVA}	0,65
	K _{5ETOH}	2,14
	K _{6HAC}	2,21
	K_{9HAC}	1,37
	K_{10HAC}	5,38
Acatagânasa	K_{6HPR}	0,09
Acetogenese	K_{7HPR}	0,00
	K_{7HBU}	4,53
	K_{8HBU}	4,62
	K_{8HVA}	0,68
Matanagânasa	<i>K</i> _{10M}	0,87
Metanogênese	K_{11M}	0,00

Tabela 5.25 - Parâmetros do modelo cinético da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B17

Figura 5.106 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição B17



Fonte: Autora (2017).

5.2.10 Condição B20 (Água residuária: vinhaça; 20000 mgDQO.L⁻¹; Batelada)

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 20000 mgDQO.L⁻¹, carga orgânica volumétrica aplicada de 25,83 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 14 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 20084 \pm 630 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 25,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 5,8 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 120,6 g.

5.2.10.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.26. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 94 ± 1 % e 91 ± 2 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 79 ± 2 % e 85 ± 2 %. O pH afluente foi de $5,5 \pm 0,5$ e o efluente foi de $8,5 \pm 0,1$. A média da alcalinidade a bicarbonato no efluente foi de 3991 ± 116 mgCaCO₃.L⁻¹. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 4884 ± 560 mgHAc.L⁻¹ e 1210 ± 411 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. Atribuiu-se a quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente aos sólidos presente na vinhaça.

O rendimento de metano gerado por carga orgânica aplicada (RMCA_{MO}) foi de 11,7 mmolCH₄.gDQO⁻¹ e o rendimento de metano gerado por carga orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 14,8 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 6718 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 78% e a produtividade molar de metano foi de 305 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.

Parâmetro	<u> </u>	Aflu	iente	<u> </u>	In Dupu I	Efluer	nte	
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	20084	±	630	(7)	4103	±	307	(4)
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)		_			2875		413	(4)
Емот (%)					79		2	(4)
E MOF (%)					85	±	2	(4)
C_{CT} (mgCarboidrato,L ⁻¹)	4504	+	1124	(10)	380	+	71	(6)
C_{CF} (mgCarboidrato,L ⁻¹)				~ /	263	+	59	(6)
ε _{CT} (%)					91	+	2	(6)
E _{CF} (%)					94	+	1	(6)
pH (u)	5.5	±	0.5	(10)	8.5		0.12	(6)
$AVT (mgHAc.L^{-1})$	4884	+	560	(10)	1210	+	411	(6)
AT $(mgCaCO_3.L^{-1})$	1542	+	379	(10)	4850	+	215	(6)
AB $(mgCaCO_3,L^{-1})$	0	+	0	(10)	3991	+	116	(6)
ST $(mg.L^{-1})$	22203	+	1808	(3)	11038	+	1327	(3)
SVT $(mg.L^{-1})$	13635	+	860	(3)	3442	+	405	(3)
$SST (mg.L^{-1})$	510	+	236	(3)	1125	_ +	403	(3)
$SSV (mg.L^{-1})$	360	+	226	(3)	836	+	382	(3)
$M_{SVT}(g)$	120.6	_		(-)		_		
$C_{x} (gL^{-1})$	52.8							
$C_{x'}$ (g.suporte ⁻¹)	2.9							
$COVA_{MO}$ (gDOO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	25.9							
$COVR_{MO}$ (gDOO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					20.6			
COEA _{MO} (gDOO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0.5							
COER _{MO} (gDOO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	- ,-				0.4			
$COVA_{C}$ (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5.8							
$COVR_{C}$ (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					5.3			
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0.1							
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0.1			
$V_{\rm G}$ (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					6718	+	118	(7)
V_{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					5196	±	89	(6)
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,70			
X _{CH4} (%)					78			
PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)					305			
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					6			
PrV (mL-CNTP $CH_4.L^{-1}.d^{-1}$)					6828			
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					129			
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDOO ⁻¹)					11.7			
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					14,8			
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					52			
RMCR _c (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					57			
V_A (mL.ciclo ⁻¹)	983	±	18	(10)				
V _{RES} (mL)	1300			~ /				

Tabela 5.26 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 20000 mgDQO.L⁻¹ na Etapa II e Condição B20

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.2.10.2 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 20011 mgDQO.L⁻¹ e de 4994 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga, por isso no início do ciclo essas concentrações foram de 7199 mgDQO.L⁻¹ e 1575 mgCarboidrato.L⁻¹. Observa-se na Figura 5.108 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,4 a 8,5 no efluente.



Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.108. Os ácidos voláteis totais alcançaram o valor máximo (3401 mgHAc.L⁻¹) em 1,5 hora de ciclo. O acúmulo dos ácidos no reator não comprometeu a capacidade tamponante do sistema, portanto os ácidos foram consumidos ao longo do ciclo concomitantemente a produção de alcalinidade e geração de biogás.



Figura 5.108 - Perfis da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais ao longo do ciclo na Etapa

Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.109. Observa-se que 92 % da matéria orgânica na forma de Carboidrato e 77 % na forma de DQO foram consumidas em 3 horas de ciclo, alcançando no final do ciclo a eficiência de 96 % e 84 %, respectivamente. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição do afluente e o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.109 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B20



Fonte: Autora (2017).

A variação da produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.110. Nota-se que todo o ácido acético produzido durante o ciclo foi consumido, possuindo maior concentração em 2 horas de ciclo (2003 mg.L⁻¹), assim como as concentrações dos ácidos butírico (102 mg.L⁻¹) e valérico (118,4 mg.L⁻¹). O acúmulo máximo do ácido propiônico (430 mg.L⁻¹) foi em 3 horas de ciclo. No final foi detectada concentração somente de ácido acético (720 mg.L⁻¹) e ácido propiônico (257 mg.L⁻¹). A concentração inicial do etanol de 352 mg.L⁻¹ é consumida ao longo do ciclo.



Figura 5.110 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B20

Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.111. Nota-se que a produção volumétrica de metano foi predominante por todo o ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.112. As concentrações no final do ciclo de CO_2 e CH_4 foram de 6,64 mmol.L⁻¹ e 23 mmol.L⁻¹, correspondendo a 78 % da fração molar do biogás.





Fonte: Autora (2017).

5.2.10.3 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados Tabela 5.27. Na etapa acidogênica a maior velocidade na formação do ácido acético foi pelo consumo do etanol (K_{10HAC}). Na

etapa acetogênica o ácido acético apresentou maior velocidade de formação pelo consumo do ácido propiônico (H_{6HPR}). O metano produzido nessa condição foi devido a rota metanogênica acetoclástica (K_{10M}). Portanto a adequação da rota metabólica proposta (Figura 5.113) é comprovada pelos resultados obtidos nos experimentos.

Etapa	Parân	netro
Hidrólise e acidogênese	K'_{IS}	0,98
	K_{1HAC}	0,00
	K_{2HPR}	0,61
	K_{3HBU}	0,43
	K_{4HVA}	0,44
	K _{5ETOH}	1,18
Acetogênese	K _{6HAC}	1,15
	K_{9HAC}	0,89
	K_{10HAC}	5,47
	K_{6HPR}	0,03
	K_{7HPR}	0,00
	K_{7HBU}	0,43
	K_{8HBU}	0,00
	K_{8HVA}	0,45
Metanogênese	K _{10M}	0,73
	K_{11M}	0,00

Tabela 5.27 - Parâmetros cinéticos da rota metabólica ao longo do ciclo na Etapa II e Condição B20

Figura 5.113 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa II e Condição B20



Fonte: Autora (2017).

5.3 ETAPA III – ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO

Nesta etapa foi avaliada a influência da estratégia de alimentação na produção de metano e remoção da matéria orgânica.

5.3.1 Condição BA20 (Água residuária: vinhaça; 20000 mgDQO.L⁻¹; Batelada alimentada)

Os valores nominais de operação para a concentração da matéria orgânica afluente na forma de DQO foi de 20000 mgDQO.L⁻¹, com carga orgânica volumétrica aplicada de 25,79 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e temperatura de 55 °C.

O reator foi operado por 14 dias, a água residuária foi a base de vinhaça suplementada com ureia e bicarbonato, o tempo de alimentação foi de 4h, a concentração média da matéria orgânica afluente foi de 19440 \pm 630 mgDQO.L⁻¹, COVA_{MO} de 25,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e COVA_C de 4,3 gCarboidrato.L⁻¹.d⁻¹. A quantidade de biomassa contida no reator foi de 120,6 g.

5.3.1.1 Monitoramento

O resumo dos valores médios monitorados e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 5.28. A eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato para amostras não filtradas e filtradas foi de 90 ± 1 % e 93 ± 1 %, respectivamente e na forma de DQO para amostras não filtradas e filtradas foi de 77 ± 1 % e 82 ± 1 %. O pH afluente foi de $4,9 \pm 0,1$ e o efluente foi de $8,5 \pm 0,1$. A média da alcalinidade a bicarbonato no efluente foi de 3643 ± 90 mgCaCO₃.L⁻¹. A quantidade de ácidos voláteis totais afluente e efluente foi de 5653 ± 358 mgHAc.L⁻¹ e 1526 ± 171 mgHAc.L⁻¹, respectivamente, o que indica que houve o consumo dos ácidos concomitantemente a produção de alcalinidade a bicarbonato. Atribuiu-se a quantidade de sólidos voláteis totais (SSV) no efluente aos sólidos presente na vinhaça.

O rendimento de metano gerado por carga orgânica aplicada (RMCA_{MO}) foi de 14,4 mmolCH₄.gDQO⁻¹ e o rendimento de metano gerado por carga orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 18,1 mmolCH₄.gDQO⁻¹. A produção de biogás foi de 7799 mL-CNTP.ciclo⁻¹, sendo a fração molar de metano equivalente a 77% e a produtividade molar de metano foi de 351,9 molCH₄.m⁻³.d⁻¹.
Parâmetro		Aflu	iente	op		Efluente			
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	19440	±	1075	(5)	4391	±	284	(5)	
C_{MOF} (mgDQO.L ⁻¹)					3435	±	179	(5)	
E _{MOT} (%)					77	±	1	(5)	
E _{MOF} (%)					82	\pm	1	(5)	
C _{CT} (mgCarboidrato.L ⁻¹)	3292	±	295	(5)	313	\pm	46	(5)	
C _{CF} (mgCarboidrato.L ⁻¹)					216	±	11	(5)	
E _{CT} (%)					90	\pm	2	(5)	
E _{CF} (%)					93	\pm	1	(4)	
pH (u)	4,89	±	0,1	(6)	8,48	±	0,07	(6)	
AVT (mgHAc.L ⁻¹)	5653	±	358	(6)	1526	±	171	(4)	
AT (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1053	±	144	(6)	4727	±	110	(4)	
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	±	0	(6)	3643	\pm	90	(4)	
ST (mg.L ⁻¹)	18683	±	465	(2)	9373	\pm	496	(2)	
SVT (mg.L ⁻¹)	11503	±	250	(2)	3077	±	146	(2)	
SST (mg.L ⁻¹)	806,667	±	424	(2)	792	±	97	(2)	
SSV (mg.L ⁻¹)	641,667	±	252	(2)	605	±	21	(2)	
M _{SVT} (g)	120,6								
C_X (g.L ⁻¹)	52,9								
$C_{X'}$ (g.suporte ⁻¹)	2,9								
COVA _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	25,1								
COVR _{MO} (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)					19,4				
COEA _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,5								
COER _{MO} (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,4				
COVA _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,2								
COVR _C (gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)					3,8				
COEA _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	0,1								
COER _C (gCarboidrato.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					0,1				
V _G (mL-CNTP.ciclo ⁻¹)					7799	±	88	(4)	
V _{CH4} (mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)					5995	±	75	(4)	
n_{CH4} (molCH ₄ .d ⁻¹)					0,80				
X _{CH4} (%)					77				
$PrM (molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$					351,9				
PrME (molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					6,65				
PrV $(mL-CNTP CH_4.L^{-1}.d^{-1})$					7888				
PrVE (mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)					149,2				
RMCA _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					14,0				
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)					18,1				
RMCA _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					82,9				
RMCR _C (mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)					91,62				
V _A (mL.ciclo ⁻¹)	980	±	42	(5)					
V _{RES} (mL)	1300								

Tabela 5.28 - Resumo dos valores médios obtidos no monitoramento do reator tratando água residuária a base de vinhaça com concentração de 20000 mgDQO.L⁻¹ operado em batelada alimentada

*O número de amostras consideradas para o cálculo da média está entre parênteses.

5.3.1.2 Perfis ao longo do ciclo

Durante o perfil, a concentração de matéria orgânica afluente na forma de DQO e de Carboidrato foi de 18686 mgDQO.L⁻¹ e de 3599 mgCarboidrato.L⁻¹, respectivamente. O volume afluente foi diluído no volume residual que permanece no reator após a descarga. Observa-se na Figura 5.114 que a variação do pH ao longo do ciclo foi de 7,9 a 8,5, sendo de 8,3 no efluente.



Figura 5.114 - Perfil de pH ao longo do ciclo (BA) na Etapa III e Condição BA20

Fonte: Autora (2017).

É possível acompanhar a variação da alcalinidade a bicarbonato a bicarbonato e ácidos voláteis totais durante o ciclo pela Figura 5.115. Os ácidos voláteis totais alcançaram o valor máximo (3566 mgHAc.L⁻¹) a 4 h de ciclo. O acúmulo de ácidos voláteis totais no reator não comprometeu a capacidade tamponante do reator, que foi crescente até o final do ciclo.





Fonte: Autora (2017).

O consumo da matéria orgânica nas formas de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo pode ser analisado através da Figura 5.116. Observa-se que em 4 horas de ciclo foi alcançada a concentração máxima de DQO no interior do reator devido a estratégia de alimentação, sendo que a eficiência de remoção de Carboidrato no final do ciclo foi de 94 % e de DQO foi de 81 %. A diferença na velocidade de consumo entre as formas de Carboidrato e DQO se deve a maior proporção de vinhaça na composição da água residuária e, assim, o aumento da matéria orgânica pouco biodegradável.

Figura 5.116 - Perfis das concentrações da matéria orgânica na forma de DQO e Carboidrato ao longo do ciclo (BA) na Etapa III e Condição BA20



Fonte: Autora (2017).

A produção e consumo dos compostos metabólicos intermediários ao longo do ciclo pode ser observada pela Figura 5.117. Nota-se que quando finalizada a alimentação (4 horas de ciclo) foram alcançados valores máximos dos ácidos acético (1988 mg.L⁻¹), propiônico (478 mg.L⁻¹), butírico (100 mg.L⁻¹), valérico (106 mg.L⁻¹) e etanol (173 mg.L⁻¹). No final foi detectada concentração dos ácidos acético (819 mg.L⁻¹) e propiônico (280 mg.L⁻¹).

Figura 5.117 - Perfis das concentrações dos compostos intermediários ao longo do ciclo (BA) na Etapa III e Condição BA20



Fonte: Autora (2017).

A produção volumétrica de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) ao longo do ciclo pode ser observada através da Figura 5.118. Nota-se que a produção volumétrica de metano e dióxido de carbono foi a mesma em 30 minutos de ciclo, posteriormente houve o predomínio de metano até o fim do ciclo.





Fonte: Autora (2017).

A evolução das concentrações de metano e dióxido de carbono presente no biogás e a vazão molar de metano ao longo do ciclo podem ser analisadas na Figura 5.119. As concentrações no final do ciclo de CO_2 e CH_4 foram de 6,5 mmol.L⁻¹ e 22,1 mmol.L⁻¹, correspondendo a 78 % da fração molar do biogás.





Fonte: Autora (2017).

5.3.1.3 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros cinéticos aparentes foram calculados (Tabela 5.29), na etapa acidogênica a maior velocidade na formação do ácido acético (K_{1HAC}) e do propiônico (K_{2HPR}) foi pelo consumo da matéria orgânica, na etapa da acetogênese o ácido acético foi o que apresentou maior velocidade de formação (K_{6HAC} e K_{9HAC}). O metano produzido nessa condição foi devido a rota metanogênica hidrogenotrófica (K_{11M}). Portanto a adequação da rota metabólica proposta (Figura 5.120) é comprovada pelos resultados obtidos nos experimentos.

Etapa	Pará	îmetro
	K'_{1S}	4,52
	K_{IHAC}	41,50
	K_{2HPR}	4,77
Hidrolise e actuogenese	K_{3HBU}	2,29
	K_{4HVA}	1,08
	K _{5ETOH}	1,46
	Конас	8,54
	K _{9HAC}	3,81
	K_{10HAC}	21,43
Acatogânasa	K_{6HPR}	0,07
Acetogenese	K_{7HPR}	0,00
	K_{7HBU}	0,56
	K_{8HBU}	0,00
	K_{8HVA}	0,27
Matanagânaga	K _{10M}	0,00
Metanogenese	K_{IIM}	1.90

Tabela 5.29 - Parâmetros cinéticos da rota metabólica ao longo do ciclo (BA) na Etapa III e Condição

Figura 5.120 - Dados experimentais (marcadores) e modelo (linha) do substrato, ácidos intermediários e metano na Etapa III e Condição 1



Fonte: Autora (2017).

5.4 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS

5.4.1 Análise dos resultados da Etapa II - Otimização

O objetivo dessa análise comparativa é verificar a influência do aumento da carga orgânica aplicada sobre a estabilidade do reator, remoção de matéria orgânica e produção de metano.

Os valores médios referentes às condições experimentais nas quais houve aumento da concentração de matéria orgânica afluente com o reator operado em batelada sequencial estão apresentados na

Tabela 5.30 de forma que facilite a comparação entre as condições realizadas no reator.

Parâmetro		B5	B6	B7	B8	B9	B10	B12	B14	B17	B20
Смот	(mgDQO.L ⁻¹)	718	890	1458	1273	1534	2204	2866	2792	4240	4103
C_{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	632	771	1285	1046	1260	1863	2235	2156	3386	2875
E _{MOT}	(%)	85	86	80	85	83	79	77	80	75	79
E _{MOF}	(%)	87	88	82	87	86	82	82	84	80	85
C _{CT}	(Carboidrato.L-1)	67	88	110	98	95	116	217	203	310	380
C_{CF}	(Carboidrato.L-1)	62	74	99	76	73	87	158	141	224	263
ε _{ct}	(%)	93	92	93	92	94	93	92	92	91	91
ε _{ct}	(%)	94	94	94	94	95	95	94	95	93	94
pН	(u)	8,0	8,2	8,1	8,2	8,3	8,2	8,2	8,4	8,3	8,5
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	76	92	276	172	486	924	713	727	1284	1210
AT	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1658	1943	2335	2508	2796	2939	3573	4479	4482	4850
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	1605	1878	2139	2386	2451	2284	3067	3964	3570	3991
ST	$(mg.L^{-1})$	3240	3979	4763	4516	4454	5631	7263	7992	9476	11038
SVT	$(mg.L^{-1})$	1165	1638	2540	1491	1216	1772	2079	2413	2832	3442
SST	$(mg.L^{-1})$	89	128	155	187	184	290	283	836	524	1125
SSV	$(mg.L^{-1})$	62	101	119	148	159	204	211	626	367	836
M _{SVT}	(g)	64,3	75,7	75,7	75,7	75,7	75,7	86,2	86,2	106,1	120,6
C_X	$(g.L^{-1})$	27,1	31,9	32,7	32,2	31,6	31,6	37,0	37,5	46,1	52,8
C_X '	(g.suporte ⁻¹)	1,0	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	2,6	2,9
HAc efluente	$(mmol.L^{-1})$	10	22	31	98	448	541	469	394	420	720
HPr _{EFLUENTE}	(mmol.L ⁻¹)	0	0	0	72	87	99	119	131	152	257

Tabela 5.30 – Valores médios dos principais parâmetros monitorados das condições de aumento de carga (B5 a B20)

5.4.1.1 Indicadores de desempenho relacionados à estabilidade

A variação temporal dos parâmetros de pH pode ser melhor visualizada pela Figura 5.121. O aumento da concentração afluente e consequentemente a queda no pH afluente (8,2 - 5,8) pouco influenciaram no valor do pH efluente para todas as condições, que variou de 8,0 na condição B1 (5000 mgDQO.L⁻¹) para 8,5 (20000 mgDQO.L⁻¹). Mesmo com redução pela metade na suplementação de bicarbonato na água residuária a partir da condição B9 (17000 mgDQO.L⁻¹) o pH apresentou valores maiores que 8,3, acima da faixa ótima para os microrganismos metanogênico termofílicos de 6,5 a 8,0 (PAULO, 2003). Esse comportamento também foi observado por SONG (2004) e RIBAS (2010).



Fonte: Autora (2017).

A variação da alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) nas amostras do afluente e efluente podem ser melhor visualizadas pela Figura 5.122 e pela Figura 5.123, respectivamente. Pode-se observar que a alcalinidade a bicarbonato decresce até a margem de zero conforme aumenta a fração de vinhaça adicionado ao meio e por outro lado isso contribui com o aumento da concentração de ácidos voláteis totais no afluente, sendo detectados predomínio de ácido acético, havendo pouca variação da concentração do etanol nas últimas condições (Figura 5.124).

A quantidade de alcalinidade a bicarbonato (AB) produzida no efluente atinge o valor máximo de 4200 mgCaCO₃.L⁻¹ no final da Condição B8 (14000mgDQO.L⁻¹), mantendo valor médio acima de 3500 mgCaCO₃.L⁻¹ nas demais condições. Nota-se também que logo após a mudança de condição há um decréscimo abrupto nesses valores devido ao aumento da carga, mas logo o sistema se recupera. Comportamento similar em relação aos ácidos voláteis totais

(AVT), que apresentaram picos logo quando mudada a condição, sendo que os valores inferiores no efluente em relação ao afluente comprovam a eficiência do reator no consumo desses ácidos. A partir da Condição B5 (8000 mgDQO.L⁻¹) houve maior acúmulo de ácido acético, pois o ácido propiônico foi gerado ao longo do ciclo, não sendo totalmente consumido no efluente (Figura 5.125).



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.123 – Ácidos voláteis totais do afluente (○) e efluente (▲) durante as condições de aumento de carga (B5 a B20)



Fonte: Autora (2017).



Figura 5.124 – Concentração dos ácidos nas amostras afluente por condição, sendo 1 a 10 referente as condições de aumento de carga (B5 a B20)

Fonte: Autora (2017).

Figura 5.125 - Concentrações dos ácidos nas amostras efluente por condição, sendo 1 a 10 referente às condições de aumento de carga (B5 a B20)



Fonte: Autora (2017).

5.4.1.2 Indicadores de desempenho relacionados à remoção de matéria orgânica

A variação na concentração da matéria orgânica na forma de DQO no afluente e efluente (amostras não filtradas e filtradas) ao longo das condições realizadas pode ser verificada pela Figura 5.126 e as respectivas eficiências de remoção pela Figura 5.127. Embora houvesse variação na concentração da matéria orgânica na forma de DQO no efluente devido ao aumento da carga orgânica de cada condição, o reator apresentou eficiência de remoção de DQO (\mathcal{E}_{CMO}) acima de 75 % para amostras não filtradas e acima de 80 % para amostras filtradas em todas as condições, havendo um decaimento no período inicial da mudança de condição, sendo tal comportamento também verificado por Carmo (2004) e Ribas (2007). Observou-se também que a concentração da matéria orgânica na forma de DQO efluente está diretamente relacionada com a de ácidos voláteis totais.





Fonte: Autora (2017).





Fonte: Autora (2017).

A variação na concentração da matéria orgânica na forma de Carboidrato no afluente e efluente (amostras não filtradas e filtradas) ao longo das condições realizadas pode ser verificada pela Figura 5.128 e as respectivas eficiências de remoção pela Figura 5.129. Assim como a matéria orgânica na forma de DQO, houve uma ligeira queda na eficiência de remoção (\mathcal{E}_{C}) imediatamente após o aumento da carga orgânica, com posterior recuperação do sistema em todas as condições estudadas, mantendo-se a eficiência de remoção acima de 90 % para amostras não filtradas e acima de 93 % para amostras filtradas. A diferença na eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO para a forma de Carboidrato se deve a presença de compostos pouco biodegradáveis presente na vinhaça, o que indica o adequado funcionamento do reator para tratar efluentes com alta concentração de matéria orgânica.



Figura 5.128 - Concentrações de matéria orgânica na forma de Carboidrato das amostras de afluente (\circ) e de efluente não filtrado (\blacktriangle) e filtrado (\bigstar) durante as condições de aumento de carga (B5 a B20)

Fonte: Autora (2017).

Figura 5.129 - Eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de Carboidrato do efluente de amostras não filtrado (▲) e de filtrado (★) durante as condições de aumento de carga (B5 a B20)



Fonte: Autora (2017).

Os resultados dos sólidos totais e voláteis totais presente no afluente e efluente podem ser observados na Figura 5.130. O aumento na quantidade de sólidos presente no reator se deve ao aumento do volume de vinhaça na composição da água residuária, consequente do aumento da carga orgânica. Apesar disso, houve pouca variação da fração orgânica dos sólidos.





Fonte: Autora (2017).

5.4.1.3 Indicadores de desempenho relacionados à geração de metano

Os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais da Etapa II estão apresentados na

Tabela 5.31, assim como os resultados médios de produção de metano. No ensaio B10 (20000 mgDQO.L⁻¹) foram obtidos maiores resultados de produtividades molar (304,6 mmolCH4.m⁻³.d⁻¹) e volumétrica (6828 mL-CNTP CH₄.L⁻¹.d⁻¹) de metano e de vazão molar de metano (0,7 mmolCH₄.d⁻¹). O ensaio B8 (14000 mgDQO.L⁻¹) apresentou melhores resultados para as produtividades molar específica (6,2 molCH₄.kgSVT⁻¹.d⁻¹) e volumétrica específica (138 mL-CNTP CH₄.gSVT⁻¹.d⁻¹), sendo esse desempenho atribuído a retirada da biomassa não aderida e sólidos no final da condição B 6 (12000 mgDQO.L⁻¹).

Pode-se observar, através da Figura 5.131, que a produção volumétrica de biogás acompanha o aumento da carga orgânica aplicada, sendo na condição B10 o volume máximo produzido de biogás (6718 mL-CNTP.ciclo⁻¹) e de metano (5196 mL-CNTP CH₄.ciclo⁻¹). Na Figura 5.132 é mostrado a variação na concentração molar do biogás. A partir da Condição B8 (14000 mgDQO.L⁻¹), houve uma oscilação na concentração de metano imediatamente após o aumento da carga orgânica, mantendo no restante das condições valores próximos a 22 mmol.L⁻¹. A fração molar de metano na composição do biogás variou muito pouco durante toda a Etapa II (73% em B1 a 78% em B10). Portanto o volume de biogás está relacionado ao aumento da carga orgânica aplicada, tendo pouca influência na composição do biogás.

						1	3		U V		
Parâmetro		B5	B6	B7	B8	B9	B10	B12	B14	B17	B20
COVA _{MO}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	6,52	8,4	9,5	11,1	12,3	14,2	16,3	17,8	22,3	25,9
COVR _{MO}	$(gDQO.L^{-1}.d^{-1})$	5,54	7,2	7,5	9,4	10,2	11,2	12,5	14,1	16,7	20,6
COVA _C	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,32	1,6	2,2	1,7	2,3	2,3	3,6	3,4	4,2	5,8
COVR _C	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	1,20	1,5	2	1,6	2,1	2,2	3,3	3,2	3,8	5,3
V_{G}	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	1701	2407	2435	3264	3766	4114	4253	5152	5842	6718
V_{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	1152	1819	1827	2477	2891	3204	3268	3967	4422	5196
n _{CH4}	$(molCH4.d^{-1})$	0,15	0,24	0,24	0,33	0,39	0,43	0,44	0,53	0,59	0,70
PrM	$(molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$	65	102,4	105,5	141,1	161,6	179,2	187,9	230,9	257,2	304,6
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	2,4	3,2	3,2	4,4	5,1	5,7	5,1	6,2	5,6	5,8
PrV	(mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	1458	2296	2365	3163	3622	4016	4211	5175	5765	6828
PrVE	(mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	54	72,1	72,4	98,1	114,5	127	113,7	138,0	125,0	129,3
RMCA _{MO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	10	12,2	11,2	12,7	13,2	12,6	11,6	13,0	11,5	11,7
RMCR _{MO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	12	14,2	14	15,1	15,9	16,1	15,1	16,3	15,4	14,8
RMCA _C	(mmolCH4.gCarboidrato ⁻¹)	49	64,2	48,4	82,4	71,6	76,8	52,5	67,5	61,3	52,4
RMCR _C	(mmolCH4.gCarboidrato ⁻¹)	53	69,4	51,8	89,3	76	82,4	57,1	73,2	67,9	57,2
X_{CH4}	(%)	73	76	75	76	77	78	78	77	77	78
X_{CO2}	(%)	27	24	25	24	23	22	22	23	23	22

Tabela 5.31 – Valores médios dos indicadores de desempenho calculados para as condições de aumento de carga (B5 a B20)

Fonte: Autora (2017).



Figura 5.131 – Volume produzido de biogás (○) e metano (▲) durante as condições de aumento de carga (B5 a B20)

Fonte: Autora (2017).

Figura 5.132 - Concentração molar de CH₄ (▲) e CO₂ (∗) durante as condições de aumento de carga (B5 a B20)



Fonte: Autora (2017).

A relação entre as cargas orgânicas volumétricas removida pela aplicada (Figura 5.133) alcançou um valor médio de eficiência de remoção de DQO de 79%, analisando os dados obtidos, foi traçada uma linha de tendência para confirmar a qualidade dos dados e esta teve um comportamento linear, indicando que o reator não atingiu sua capacidade máxima de carga orgânica, permitindo que seja elevada a concentração da matéria orgânica. Além disso, na Figura 5.134 é possível verificar a relação entre a produtividade molar de metano e a carga orgânica volumétrica removida durante os ensaios, que demonstra que a produtividade de metano tem relação direta com o aumento de carga. A linha de tendência traçada com comportamento linear indica que não houve inibição de geração de biogás pela carga orgânica utilizada.

A Figura 5.135 mostra a variação do rendimento molar de metano produzido por matéria orgânica na forma de DQO consumida pela carga orgânica volumétrica removida durante a etapa. A partir da condição B 8 (8000 mgDQO.L⁻¹) o fator de rendimento foi próximo ao teórico (15,6 mmolCH₄.gDQO⁻¹). Isso demonstra o equilíbrio da comunidade microbiológica termofílica atuante no sistema.

Figura 5.133 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO nas condições de aumento de carga (B5 a B20)



Figura 5.134 - Produtividade molar de metano nas condições de aumento de carga (B5 a B20)



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.135 - Rendimento de metano produzido por matéria orgânica removida nas condições de aumento de carga (B5 a B20)



*A linha pontilhada indica o rendimento molar teórico de 15,6 mmolCH₄.gDQO⁻¹. Fonte: Autora (2017).

5.4.1.4 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros do ajuste cinético da rota metabólica referente a mudança da estratégia de alimentação podem ser verificados pela Tabela 5.32, em que os parâmetros específicos estão representados por k'_{10M} para a rota acetoclástica e k'_{11M} para a rota hidrogenotrófica. É importante mencionar que o modelo cinético ajustou de modo adequado os dados experimentais. Na etapa da hidrólise e acidogênese, a Condição B 14 (14000 mgDQO.L⁻¹) apresentou maior velocidade específica do consumo da matéria orgânica. Na etapa da acetogênese, a rota prioritária de produção do ácido acético a partir do consumo do ácido propiônico foi maior nas Condições B 9, B 10, B 12, B 17 e B 20. Vale destacar que a Condição B 5 apresentou maior valor na produção de ácidos orgânicos, que é justificado pelo valor de ácidos voláteis totais obtidos no monitoramento. Na etapa da metanogênese, a produção de metano foi predominante pela rota metanogênica acetoclástica para as todas as condições B 6 e B 7.

Etapa	Parâmetro (h ⁻¹)	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B12	B14	B17	B20
	<i>k'</i> 1 <i>s</i>	0,75	0,91	0,69	0,84	1,00	0,75	1,12	0,93	0,70	0,98
	k _{1HAC}	0,76	0,70	0,86	0,94	0,00	1,05	1,55	0,00	1,35	0,00
Hidrólise e	k _{2HPR}	1,16	0,83	1,31	0,94	1,42	0,91	0,89	0, 98	0,97	0,61
acidogênese	<i>k</i> знви	1,32	0,40	0,75	0,43	0,66	0,31	0,10	0,56	0,50	0,43
	k _{4HVA}	0,63	0,22	0,31	0,60	0,75	0,31	0,41	0,59	0,65	0,44
	k _{5ETOH}	0,10	0,02	0,03	0,00	0,78	0,04	0,16	1,19	2,14	1,18
	k _{6HAC}	0,00	0,00	0,18	0,42	1,46	0,61	1,41	1,75	2,21	1,15
	k _{9HAC}	1,15	0,84	1,18	0,74	0,90	0,46	0,83	1,16	1,37	0,89
	k10HAC	1,99	1,36	1,80	2,38	3,44	2,74	3,50	5,19	5,38	5,47
Aaatagânasa	k _{6HPR}	0,71	0,43	0,64	0,26	0,05	0,10	0,06	0,07	0,09	0,03
Acelogenese	k _{7HPR}	1,45	0,16	0,38	1,63	0,00	0,09	0,34	0,00	0,00	0,00
	k7HBU	6,95	0,96	2,97	1,39	0,56	0,16	1,29	1,29	4,53	0,43
	k _{8HBU}	4,21	0,07	1,03	1,05	0,00	0,08	1,32	0,78	4,62	0,00
	k _{8HVA}	1,00	0,37	0,55	0,67	0,73	0,14	0,41	0,60	0,68	0,45
	<i>k</i> _{10M}	1,33	1,59	1,44	0,82	0,73	0,59	0,82	0,81	0,87	0,73
	<i>k</i> 11 <i>M</i>	0,00	0,61	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metanogênese	<i>k'</i> 10М	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
	k'11M	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 5.32 – Comparação entre os parâmetros referentes ao ajuste cinético referente condições de aumento de carga (B5 a B20), sendo k'_{10M} e k'_{11M} equivalente ao parâmetro específico por g de microrganismo

5.4.2 Análise dos resultados da Etapa II – Estratégia de alimentação

O objetivo dessa análise é verificar a influência da estratégia de alimentação sobre a estabilidade do reator, remoção de matéria orgânica e produção de metano. Os valores médios referentes Condição B20 da Etapa II (20000 mgDQO.L⁻¹ – em batelada) e a Condição em batelada alimentada (BA) estão apresentados na Tabela 5.33.

Parâmetro		Bate	elada	Batelada Al	Batelada Alimentada			
Fa		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente			
C _{MOT}	(mgDQO.L ⁻¹)	20084	4103	19440	4391			
C_{MOF}	(mgDQO.L ⁻¹)	-	2875	-	3435			
ε _{mot}	(%)	-	79	-	77			
ϵ_{MOF}	(%)	-	85	-	82			
CCT	(Carboidrato.L ⁻¹)	4504	380	3292	313			
C_{CF}	(Carboidrato.L ⁻¹)	-	263	-	216			
ε _{ct}	(%)	-	91	-	90			
ε _{cf}	(%)	-	94	-	93			
pH	(u)	5,5	8,5	4,9	8,5			
AVT	(mgHAc.L ⁻¹)	4884	1210	5653	1526			
AT	$(mgCaCO_3.L^{-1})$	1542	4850	1053	4727			
AB	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	0	3991	0	3643			
ST	$(mg.L^{-1})$	22203	11038	18683	9373			
SVT	(mg.L ⁻¹)	13635	3442	11503	3077			
SST	(mg.L ⁻¹)	510	1125	807	792			
SSV	(mg.L ⁻¹)	360	836	642	605			
M_{SVT}	(g)	120,6	120,6	120,6	120,6			
C_X	$(g.L^{-1})$	52,8	52,8	52,9	52,9			
C_X '	(g.suporte ⁻¹)	2,9	2,9	2,9	2,9			
HAc	$(mg.L^{-1})$	594	720	608	819			
EtOH	(mg.L ⁻¹)	610	0	615	0			
HPr	$(mg.L^{-1})$	0	257	0	280			

Tabela 5.33 - Valores médios dos parâmetros monitorados referente as condições com COVA de 25 g.DQO⁻¹.d⁻¹ operadas em batelada (B20) e batelada alimentada (BA20)

5.4.2.1 Indicadores de desempenho relacionados à estabilidade

A estratégia de alimentação não afetou a estabilidade em relação ao pH (Figura 5.136), que se manteve próximo a 8,5 nas duas condições impostas. A variação da alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) nas amostras do afluente e efluente podem ser melhor visualizadas pela Figura 5.137 e pela Figura 5.138, respectivamente. Pode-se observar que não se detectou alcalinidade no afluente, mesmo que suplementada com bicarbonato devido aos ácidos presentes na vinhaça. Na condição em que o reator foi operado em batelada alimentada apresentou valores de alcalinidade a bicarbonato menores e ácidos voláteis totais maiores, isso se deve ao fato de que o consumo/produção aconteciam concomitantemente à entrada da matéria orgânica, já que o tempo de alimentação foi de metade do tempo de ciclo. Apesar disso, as duas estratégias de alimentação se mostraram eficientes para neutralizar os ácidos produzidos pelo sistema.





Fonte: Autora (2017).

Figura 5.137 - Variação temporal da alcalinidade a bicarbonato das amostras de afluente (○) e efluente
(▲) durante as condições operadas em batelada (B20) e batelada alimentada (BA20)



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.138 – Variação temporal dos ácidos voláteis totais do afluente (○) e efluente (▲) durante as condições operadas em batelada (B20) e batelada alimentada (BA20)



Fonte: Autora (2017).

5.4.2.2 Indicadores de desempenho relacionados à remoção de matéria orgânica

A variação na concentração da matéria orgânica na forma de DQO no afluente e efluente (amostras não filtradas e filtradas) ao longo das condições realizadas pode ser verificada pela Figura 5.139 e as respectivas eficiências de remoção pela Figura 5.140. A estratégia de alimentação pouco interferiu no comportamento do reator em relação a eficiência de remoção da DQO, sendo de 79 % quando operado em batelada sequencial e de 77 % quando em batelada alimentada para as amostras não filtradas. Essa diferença foi atribuída à concentração de ácidos voláteis totais (AVT) contida no efluente quando operado em batelada.







Figura 5.140 – Eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO do efluente de amostras não filtrado (▲) e filtrado (★) durante as condições operadas em batelada (B20) e batelada alimentada (BA20)



Fonte: Autora (2017).

A variação na concentração da matéria orgânica na forma de Carboidrato no afluente e efluente (amostras não filtradas e filtradas) ao longo das condições realizadas pode ser verificada pela Figura 5.141 e as respectivas eficiências de remoção pela Figura 5.142. Assim como a matéria orgânica na forma de DQO, a estratégia de alimentação não afetou na eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de carboidrato, se mantendo acima de 91 % para amostras não filtradas e acima de 90 % para amostras filtradas. A diferença na eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO para a forma de Carboidrato se deve a presença de compostos pouco biodegradáveis presente na vinhaça, entretanto indica o adequado funcionamento do reator para tratar efluentes com alta concentração de matéria orgânica.





Fonte: Autora (2017).





Fonte: Autora (2017).

Os resultados de sólidos totais e voláteis totais presente no afluente e efluente podem ser observados na Figura 5.143. Se observou pouca variação na concentração de sólidos totais, inclusive na fração orgânica entre as duas condições.





Fonte: Autora (2017).

5.4.2.3 Indicadores de desempenho relacionados à geração de metano

Os indicadores de desempenho calculados para as condições experimentais da Etapa III estão apresentados na

Tabela 5.31, assim como os resultados médios de produção de metano. A estratégia de alimentação por batelada alimentada apresentou um desempenho superior em relação a produção de metano, em que a vazão molar foi de 0,80 molCH₄.d⁻¹, a produtividade molar de metano foi de 351,9 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, sendo a volumétrica de 7888 mL-CNTP-CH₄.L⁻¹.d⁻¹. O rendimento molar de metano produzido por matéria orgânica removida (RMCR_{MO}) foi de 14,8 mmolCH₄.gDQO⁻¹ na condição de batelada e de 18,1 mmolCH₄.gDQO⁻¹ na condição de batelada e de 18,1 mmolCH₄.gDQO⁻¹ na condição de batelada alimentada. Esse valor acima do rendimento teórico para matéria orgânica removida se justifica pela medida na forma de DQO poder contemplar os compostos (metabólitos) formados durante o ciclo e presentes no efluente que não necessariamente estão envolvidos na produção de metano. Dessa forma, os resultados indicam que a alimentação gradual possuiu um efeito positivo no metabolismo microbiano para estimular a produção de biogás e metano.

Parâmetro		Batelada	Batelada Alimentada
COVA _{MO}	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	25,9	25,1
COVR _{MO}	$(gDQO.L^{-1}.d^{-1})$	20,6	19,4
COVA _C	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,8	4,25
COVR _C	(gCarboidrato.L ⁻¹ .d ⁻¹)	5,3	3,8
V_{G}	(mL-CNTP.ciclo ⁻¹)	8409	9615
V_{CH4}	(mL-CNTP-CH ₄ .ciclo ⁻¹)	6499	7391
n _{CH4}	$(molCH4.d^{-1})$	0,70	0,80
PrM	$(molCH_4.m^{-3}.d^{-1})$	304,6	351,9
PrME	(molCH ₄ .kgSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	5,8	6,7
PrV	(mL-CNTP CH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	6828	7888
PrVE	(mL-CNTP CH ₄ .gSVT ⁻¹ .d ⁻¹)	129,3	149,2
RMCA _{MO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	11,7	14,0
RMCR _{MO}	(mmolCH ₄ .gDQO ⁻¹)	14,8	18,1
RMCA _C	(mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)	52,4	82,9
RMCR _C	(mmolCH ₄ .gCarboidrato ⁻¹)	57,2	91,6
X_{CH4}	(%)	78	77
X_{CO2}	(%)	22	23

Tabela 5.34 – Valores médios dos indicadores de desempenho calculados referente as condições com COVA de 25 g.DQO⁻¹.d⁻¹ operadas em batelada (B20) e batelada alimentada (BA20)

A Figura 5.144 apresenta o volume de biogás e metano produzidos nas condições em batelada e batelada alimentada. Observou-se um aumento de 14 % no volume de biogás e de metano produzidos pela condição operada por batelada alimentada. A Figura 5.145 mostra a concentração molar do biogás não sendo a fração molar de metano na composição do biogás afetada, variando de 78 % para 77 % quando mudada a estratégia de alimentação.





Fonte: Autora (2017).



Figura 5.145 - Concentração molar de CH₄ (▲) e CO₂ (★) durante as condições operadas em batelada (B20) e batelada alimentada (BA20)

5.4.2.4 Ajuste cinético da rota metabólica

Os parâmetros do modelo cinético da rota metabólica referente a mudança da estratégia de alimentação podem ser verificados pela Tabela 5.35, em que os parâmetros específicos estão representados por k'_{10M} para a rota acetoclástica e k'_{11M} para a rota hidrogenotrófica. Na etapa da hidrólise e acidogênese a condição em batelada alimentada apresentou maior velocidade específica do consumo da matéria orgânica, assim como para a produção do ácido acético, que se mostrou a rota prioritária nas duas condições. Na etapa da acetogênese, a rota prioritária de produção do ácido acético foi maior pelo consumo do ácido propiônico e do etanol nas duas condições, apresentando maiores velocidades específicas na batelada alimentada. Observou-se também maior valor no parâmetro de produção de ácidos orgânicos, contribuindo assim para o acúmulo de ácidos no sistema. Na etapa da metanogênese, na condição em batelada a produção de metano ocorreu pela rota metanogênica acetoclástica, enquanto na condição em batelada alimentada foi a rota metanogênica hidrogenotrófica. Vale mencionar que o modelo cinético foi ajustado de modo adequado aos dados experimentais.

Etapa	Parâmetro (h ⁻¹)	B20	BA20
	k'_{IS}	0,98	4,52
	k _{1HAC}	0,00	41,50
Hiduálias e goides âness	k_{2HPR}	0,61	4,77
niaronse e actaogenese	k _{3HBU}	0,43	2,29
	k_{4HVA}	0,44	1,08
	k _{setoн}	1,18	1,46
	k _{6HAC}	1,15	8,54
	k _{9HAC}	0,89	3,81
	k10hac	5,47	21,4
A anton âreana	k_{6HPR}	0,03	0,07
Acelogenese	k _{7HPR}	0,00	0,00
	k _{7HBU}	0,43	0,56
	k_{8HBU}	0,00	0,00
	k_{8HVA}	0,45	0,27
	k _{10M}	0,73	0,00
	<i>k</i> 11 <i>M</i>	0,00	1,90
Metanogênese	k'10M	0,01	0,00
	<i>k'</i> 11M	0,00	0,04

Tabela 5.35 - Comparação entre os parâmetros do ajuste cinético referente condições de aumento de carga (B20 a BA20)

5.5 ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE ENERGIA

Foi realizada uma estimativa de energia que poderia ser recuperada caso fosse utilizado um reator AnSBBR termofílico para tratar vinhaça e gerar metano. Os parâmetros calculados podem ser verificados na Tabela 5.36. O volume de vinhaça a ser tratado foi calculado utilizando dados de uma Usina de Etanol, obtidos em Albanez *et al.* (2016). Os valores das concentrações de matéria orgânica na forma de DQO afluente e efluente e rendimento molar de metano por matéria orgânica removida (RMCR) foram referentes aos das Condição B20 da Etapa II (batelada - 20000 mgDQO.L⁻¹) e a Condição BA20 da Etapa III (batelada alimentada - 20000 mgDQO.L⁻¹). Comparando a quantidade de energia gerada a partir do volume de metano produzido nas condições em batelada e batelada alimentada, a energia produzida (E_{CH4}) foi 20 % maior na batelada alimentada (30,3 MW) em relação à batelada (25,1 MW).

Albanez et al (2016) estimaram a produção de energia de 18,2 MW pelo aproveitamento do biogás de um reator AnSBBR tratando vinhaça em condições mesofílicas com concentração afluente de 5000 mgDQO.L⁻¹, COVR de 4,6 gDQO.L⁻¹, que obteve 83 % de

remoção de matéria orgânica na forma de DQO e rendimento de 9,74 mmolCH₄.gDQO.L⁻¹. A geração de energia estimada nas condições termofílicas foi superior (22,7 MW), calculada a partir da condição B 5 (concentração afluente de 5000 mgDQO.L⁻¹) da Etapa II deste trabalho, em que a COVR foi de 5,5 gDQO.L⁻¹ e o rendimento foi de 11,7 mmolCH₄.gDQO.L⁻¹.

A partir dos dados reportados por Almeida et al (2017), foi possível estimar a produção de energia pelo aproveitamento do biogás gerado em um reato AnSBBR tratando vinhaça em condição mesofílica, foi calculada a geração de 24,8 MW para a concentração afluente de 10000 mgDQO.L⁻¹, a COVR de 9,8 gDQO.L⁻¹, a eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO de 97 % e o rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida de 12,6 mmolCH₄.gDQO.L⁻¹. A geração de energia estimada nas condições termofílicas foi superior (29,5 MW), calculada a partir da condição B 10 (concentração afluente de 10000 mgDQO.L⁻¹) da Etapa II deste trabalho, em que a COVR foi de 11,2 gDQO.L⁻¹ e o rendimento foi de 16,1 mmolCH₄.gDQO.L⁻¹.

1 adeia 5.50 – Esumativa do volume de vinnaça gerado em uma usina de etanol									
Parâmetro	Batelada (20000 mgDQO.L ⁻¹)	Batelada Alimentada (20000 mgDQO.L ⁻¹)							
Volume de Etanol ¹ (m ³)	150896	150896							
Produção de Vinhaça ² (m ³)	1961648	1961648							
Tempo de colheita ¹ (d)	253	253							
Volume de vinhaça (m ³)	7753,5	7753,5							
C _{MOAFL} (mgDQO.L ⁻¹)	20084	19440							
C _{MOT} (mgDQO.L ⁻¹)	4103	4391							
RMCR _{MO} (mmolCH ₄ .gDQO.L ⁻¹)	14,8	18,1							
Produção de CH4 (molCH4.d ⁻¹)	$2,7x10^{6}$	3,3x10 ⁶							
Energia - E _{CH4} (MW)	25,1	30,3							

Tabela 5.36 – Estimativa do volume de vinhaça gerado em uma usina de etanol

¹ Albanez *et al.* (2016); ² proporção de 13 L de vinhaça para cada litro de etanol produzido.

5.6 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

Através da análise morfológica da biomassa aderida ao suporte inerte no final da condição AT 5 da Fase I da Etapa I (Figura 5.146), identificou-se diversidade microbiana abundante, sendo encontradas morfologias como bastonetes, possivelmente arqueias do gênero *Methanobacterium*, sendo predominantes e de diferente comprimentos, alguns com

estruturas internas brilhantes correspondentes a endoesporos, verificou-se também a existência de cocos em menores quantidades. Na análise de fluorescência foi constatada a existência de bastonetes fluorescentes devido a presença da proteína F420, característica observada em arqueias metanogênicas.

No final da condição M0/V100 da Fase II da Etapa I (Figura 5.146) em que o substrato era somente vinhaça, foram identificadas morfologias microbianas similares as da condição anterior, com predominância de bactérias filamentosas. Na análise de fluorescência, a presença irregular e agrupada pode ser consequência de arqueias do gênero *Methanosarcina* e houve diminuição das arqueias na forma de bastonetes. A alta diversidade microbiana indica que houve aderência ao suporte inerte.

No final da condição B 10 da EtapaII (Figura 5.147) identificou-se predominância de bastonetes, com crescimento filamentoso e estruturas que correspondem a endoesporos. Foi constatada menor densidade de arqueias pela análise de fluorescência, a morfologia corresponde a *Methanobacterium*.

Figura 5.146 – Morfologia microbiana da biomassa imobilizada contida no reator na Condição AT 5 da Etapa I - Fase I: (a) 800X sem fluorescência, (b) 1000X com fluorescência; e na Condição M0/V100 da Etapa I – Fase II: (c) 1000X sem fluorescência, (d) 1000X com fluorescência



Fonte: Autora (2017).

Figura 5.147 – Morfologia microbiana da biomassa imobilizada contida no reator na Condição B 10 da Etapa II: (a) 1000X sem fluorescência, (b) 1000X com fluorescência



Fonte: Autora (2017).

(b)

No final da condição BA 20 da EtapaIII (Figura 5.148) constatou-se elevada densidade de bastonetes com endoesporos, formas de resistência as condições ambientais desfavoráveis, como temperatura e carga orgânica elevadas, correspondentes a bactérias do gênero *Clostridium sp.* Houve diminuição de bactérias filamentosas e aumento nos bastonetes curtos e cocos. Através da análise de fluorescência verificou-se menor densidade de arqueias metanogênicas.

Figura 5.148 - Morfologia microbiana da biomassa imobilizada contida no reator na Condição BA 20 da Etapa III: (a) 1000X sem fluorescência, (b) 1000X com fluorescência





Fonte: Autora (2017).

5.7 ANÁLISE COMPARATIVA COM A LITERATURA

A comparação dos resultados deste estudo com trabalhos encontrados na literatura que utilizaram reatores para tratar vinhaça está listada na Tabela 5.37.

O reator deste trabalho operado em condições termofílicas para tratar COVA de 25,9 gDQO.d⁻¹.L⁻¹ resultou em eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de DQO (\mathcal{E}_{MOT}) de 85 % e rendimento de metano produzido por matéria orgânica removida (RMCR) de 330 mLCH₄.gDQO⁻¹. Resultados superiores aos reportados por Harada *et al.* (1996) em que foi utilizado um reator UASB termofílico de 140 L para uma COVA de 23,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, apresentando 40 % de eficiência de remoção de DQO e 290 mLCH₄.gDQO⁻¹. Essa baixa eficiência deve ter relação com a diferença de escala, composição da vinhaça e problemas operacionais enfrentados pelos autores. Por outro lado, os resultados foram similares aos apresentados por Souza *et al* (1992) que operaram um reator UASB termofílico em escala piloto de 75m³ com COVA de 25-30 gDQO.d⁻¹.L⁻¹ e alcançaram 72 % de remoção da matéria orgânica na forma de DQO e rendimento molar de 400 mLCH₄.gDQO⁻¹.

Ferraz Junior *et al.* (2016) analisaram o comportamento de um reator UASB (I) termofílico operado em estágio único tratando vinhaça e reator UASB (II) termofílico de dois estágios, tratando efluente de um reator acidogênico que também tratava vinhaça e obtiveram dados inferiores ao deste trabalho, eficiência de remoção de 62,8 % e 65,7 %, rendimento molar de metano de 306 mLCH₄.gDQO⁻¹ e 316 mLCH₄.gDQO⁻¹ e fração molar de metano no biogás de 58 % e 76 % para os reatores UASB I e UASB II, respectivamente.

Ribas *et al.* (2009) trabalharam com uma COVA máxima de 17 gDQO.d⁻¹.L⁻¹, obtiveram 69 % de eficiência de remoção matéria orgânica na forma de DQO na condição termofílica. Doll (2010) verificou a influência do bicarbonato no desempenho do reator AnSBBR em condição mesofílica e termofílica, sendo a eficiência máxima de remoção matéria orgânica na forma de DQO atingida no reator termofílico foi de 78 % com COVA de 4,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e no reator mesofílico foi de 85 % com COVA de 22,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e de 79 % com COVA de 36,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Além disso foi constatada maior instabilidade do reator termofílico e maior necessidade de suplementação do meio com bicarbonato quando aumentada a COVA. O baixo rendimento e a instabilidade foram atribuídos a adaptação do lodo utilizado que era proveniente de um reator mesofílico.

Albanez *et al.* (2016) trataram vinhaça em um AnSBBR similar ao utilizado no presente trabalho, operado a 30 °C com concentração afluente de matéria orgânica na forma de DQO de 5000 mgDQO.L⁻¹, atingiram eficiência de remoção de DQO de 83 %, valor superior a

alcançada na condição termofílica, por outro lado, na condição termofílica estudada neste trabalho, o fator de rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida e produtividade de metano foram mais elevados, sendo de 212 mLCH₄.gDQO⁻¹ e 973 mL-CNTP CH₄.L⁻¹.d⁻¹ na condição mesofílica e de 261 mLCH₄.gDQO⁻¹ e 1458 mL-CNTP CH₄.L⁻¹.d⁻¹ na condição termofílica.

Almeida et al. (2017) utilizaram um AnSBBR similar ao do presente trabalho operado a 30 °C e a 45 °C. Na condição mesofílica, alcançaram COVA de 10,1 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 97 % de eficiência de remoção da matéria orgânica na forma de DQO, rendimento de metano produzido por carga orgânica consumida de 281 mLCH4.gDQO⁻¹, produção volumétrica de metano de 2767 mL-CNTPCH₄.L⁻¹.d⁻¹ e fração de 78 % de metano na composição do biogás. Na condição termofílica a 45 °C o reator apresentou baixo rendimento em produção de metano (160 mLCH₄.gDQO⁻¹), baixa produção volumétrica de metano de 785 mL-CNTPCH₄.L⁻¹.d⁻¹ e eficiência de remoção de matéria orgânica de 46 %. A eficiência e estabilidade do AnSBBR operado neste trabalho não estão de acordo com o que foi reportado por Ribas et al. (2009), Doll (2010) e Almeida et al. (2017), apresentando valores melhores em relação aos parâmetros citados pelos autores. Portanto, o reator AnSBBR com biomassa imobilizada operado em batelada e condição termofílica se mostrou uma configuração indicada para o tratamento da vinhaca. Na literatura atual, é cada vez mais comum a utilização desta configuração de reator na produção de metano ou hidrogênio pela viabilização da produção de bioenergia gerada a partir do tratamento de diversas águas residuárias, como vinhaça, soro, esgoto doméstico, efluente da produção de biodiesel e efluentes industriais (BEZERRA et al., 2009 e 2011; OLIVEIRA et al., 2009; RODRIGUES et al., 2011; LOVATO *et al.*, 2012; ALBANEZ et al., 2016; LIMA et al., 2016).

	Tabela	5.37 - 1r	abalhos utilizando o	liferente	s configurações de rea	atores operados sob	condição termofilica e me	sofilica ti	ratando vinhaça
Reator	t_c^1 TDH ² (h)	T (°C)	COVA (gDQO.L ⁻¹ . d ⁻¹)	Е _{МОТ} (%)	RMCR (mLCH ₄ .gDQO ⁻¹)	PrM (molCH ₄ .m ⁻³ .d ⁻¹)	PrV (mL-CNTPCH ₄ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	% CH ₄	Referência
	0,21	55	6,52	85	261,1	65	1458	73	
	0,21	55	14,2	79	359,7	179,2	4016	78	
AnSBBR	0,21	55	25,9	78	330,8	304	6828	78	AUTORA (2017)
	4,01	55	25,1	77	406,5	351,9	7888	79	
UASB	52,8 ²	55	25-30	72	400	-	_	-	SOUZA <i>et al.</i> (1992)
UASB	61,22	55	24	45	290	-	-	-	HARADA <i>et al.</i> (1996)
AnSBBR	0,21	55	17	69	-	-	-	-	RIBAS <i>et al.</i> (2009)
UASB I	34 ²	55	25	62,8	306	-	2232	58,4	FERRAZ
UASB II	23 ²	55	25	65,7	316	-	2947	76	JUNIOR <i>et al.</i> (2016)
AnSBBR	0,21	45	10,3	46	160	35	785	65	ALMEIDA et al. (2017)
AnSBBR	4,0 ¹	30	5,5	83	212	43,4	973	77	ALBANEZ <i>et al.</i> (2016)
		30	5,2	97	283	63,5	1424	79	
	0.21	30	6,2	97	301	81,0	1815	78	
AnSBBR	0,21	30	8,2	97	302	107,2	2403	79	(2017)
		30	10,1	97	281	123,4	2767	78	

.... 1 1.0 1 1 ما مرجع الم 1 11 C' 1 1.~~ 64. 64. -. - - -~

¹t_c – tempo de ciclo; ²TDH – tempo de detenção hidráulica;

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos e a discussão apresentada foi possível concluir que:

- A estratégia de partida do reator adotada foi adequada, garantindo estabilidade e um bom desempenho do sistema de forma que permitisse o desenvolvimento da biomassa sob as condições de elevada temperatura;
- A estabilidade do sistema não foi afetada pelo aumento da carga orgânica. O pH permaneceu na faixa de 8,0 8,5, a produção de alcalinidade (3991 mgCaCO₃.L⁻¹) e ácidos voláteis totais (1200 mgHAc.L⁻¹) acompanhou o aumento da carga orgânica.
- O desempenho em remoção de matéria orgânica não foi afetado, a eficiência de remoção na forma de DQO variou de 85 % na condição com COVA de 6,5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e 79 % na condição com COVA de 25,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e na forma de Carboidrato permaneceu acima de 90 % em todas as condições.
- A produtividade de metano acompanhou o aumento da COVA, alcançando 305 molCH₄.m⁻³.d⁻¹ na condição com COVA de 25,9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, por outro lado houve pouca influência na composição do biogás em termos de metano, que variou de 75 78 %. E o rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida foi próximo ao teórico a partir da condição com COVA de 11 gDQO.L⁻¹.d⁻¹.
- O modelo cinético foi ajustado aos dados experimentais de consumo de substrato, produção e consumo de ácidos voláteis e geração de metano. Analisando os parâmetros cinéticos foi possível constatar que a velocidade no consumo do substrato (k's) variou pouco de uma condição para outra, indicando que o aumento da carga não causou inibição do sistema, além disso, foi confirmada a predominância do ácido acético nos ensaios e que a produção de metano foi prioritariamente pela rota acetoclástica (k_{10M}), e os parâmetros cinéticos específicos apresentam tendência de aumento com a carga;
- Foi verificado um potencial no aproveitamento energético da vinhaça com elevada concentração de matéria orgânica. Na condição que apresentou melhores resultados, estimou-se uma geração de 25,1 MW em um tratamento em escala real;

- Na batelada alimentada, a estabilidade do sistema não foi afetada, o pH permaneceu na faixa de 8,5, houve uma menor produção de alcalinidade (3643 mgCaCO₃.L⁻¹) e maior acúmulo de ácidos voláteis totais (1526 mgHAc.L⁻¹).
- O desempenho na remoção de matéria orgânica não foi afetado, a eficiência de remoção na forma de DQO foi acima de 77 % e na forma de Carboidrato se manteve acima de 90%.
- A produtividade de metano melhorou na batelada alimentada, alcançando 351,9 molCH₄.m⁻³.d⁻¹, por outro lado houve pouca influência na composição do biogás em termos de metano, que se manteve acima de 77 %. E o rendimento de metano gerado por matéria orgânica removida se manteve próximo ao teórico.
- O modelo cinético foi ajustado aos dados experimentais de consumo de substrato, produção e consumo de ácidos voláteis e geração de metano. Analisando os parâmetros cinéticos foi possível constatar que a batelada alimentada apresentou maior velocidade no consumo do substrato (k's = 4,5 h⁻¹), apesar da predominância do ácido acético, aumentou a produção de ácido propiônico e que a produção de metano foi prioritariamente pela rota hidrogenotrófica (k_{11M});
- Foi verificado um potencial no aproveitamento energético da vinhaça com elevada concentração de matéria orgânica. Na condição que apresentou melhores resultados, estimou-se uma geração de 30,3 MW em um tratamento em escala real.

7 SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Para complementar as pesquisas sobre o uso do AnSBBR em condição termofílica para tratar a vinhaça visando a adequação ambiental do efluente e a produção de metano, faz-se as seguintes sugestões para os futuros trabalhos:

- Avaliar o desempenho e estabilidade do sistema ao aumentar a COVA próximo da vinhaça *in natura*, modificando-se a concentração de matéria orgânica afluente;
- Avaliar o desempenho e estabilidade do sistema ao aumentar a COVA próximo da vinhaça *in natura*,pela variação da relação entre o volume alimentado e o volume residual;
- Avaliar o comportamento do sistema quando retirada a suplementação de compostos fonte de nitrogênio e do agente tamponante.
8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALBANEZ, R.; CANTO, C.S.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Feasibility of a sequencing reactor operated in batch and fed-batch mode applied to nitrification and denitrification processes. Revista de Química Teórica Y Aplicada - Afinidad, 66, 44-55, 2009.

ALBANEZ, R.; CHIARANDA, B.C.; FERREIRA, R.G.; FRANÇA, A.L.P.; HONÓRIO, C.D.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M. Biological treatment and environmental compliance of vinasse for methane production in an AnSBBR. Applied Biochemistry and Biotechnology, 178, 21-43, 2016.

ALMEIDA, W.A.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.D. AnSBBR Applied to Biomethane Production for Vinasse Treatment: Effects of Organic Loading, Feed Strategy and Temperature. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2017. (no prelo)

ANDRADE, E. T., CARVALHO, S. R. G., SOUZA, L. F., Programa do pro álcool e o etanol no brasil, engevista, 11, 127-136, dezembro 2009

APHA, AWWA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, WPCF. 19th edition, American Public Health Association, Washington, 1995.

ARCHILHA, N. C. *et al.* Effect of feeding strategy and COD/sulfate ratio on the removal of sulfate in an AnSBBR with recirculation of the liquid phase. Journal of environmental management, 91, 1756–1765, 2010.

BAEZ-SMITH, C. Anaerobis digestion of vinasse for the production of methane in sugarcane distillery. Conference on Sugar Processing, 2006.

BAGLEY, D. M.; BRODKORB, T. S. Modeling Microbial Kinetics in an Anaerobic Sequencing Batch Reactor - Model Development and Experimental Validation. Water Environment Research, 71, 1320-1332, 1999.

BARROS, R. Energia para um novo mundo. Rio de Janeiro: Monte Castelo Idéias, p 160, 2007.

BARROS, V. G.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. Brazilian Journal of Microbiology, 47, 628-639, 2016.

BERGAMO, C.M.; MONACO, R.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of temperature at different organic loading levels on the performance of a fluidized-bed anaerobic sequencing batch bioreactor. Chemical Engineering and Processing, 48, 789-796, 2009.

BERK, H.; THAUER, R. K. Function of coenzyme F420-dependent NADP reductase in methanogenic archaea containing an NADP-dependent alcohol dehydrogenase. Archives of Microbiology, 168, 396-402, 1997.

BEZERRA, R. A. *et al.* Whey Treatment by AnSBBR with Circulation: Effects of Organic Loading, Shock Loads, and Alkalinity Supplementation. Applied Biochemistry and Biotechnology, 143, 257–275, 2007.

BEZERRA, R.A.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of feed time, organic loading and shock loads in the anaerobic whey treatment by an AnSBBR with circulation. Applied Biochemistry and Biotechnology, 157, 140-158, 2009.

BEZERRA, R.A.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; CANTO, C.S.A.; ZAIAT, M. Effect of organic load on the performance and methane production of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. Applied Biochemistry and Biotechnology, 165, 347-368, 2011.

BORGES, A.C.; SIMAN, R.R.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI, W. Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. Water Science and Technology, 49, 311-318, 2004.

BRASIL, Safra de cana 2016. Disponível em: < http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/04/safra-de-cana-2016-17-cresce-em-producao-e-area>. Acessado em 07 jan 2017.

BRAVO, I.S.M.; LOVATO, G.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. Biohydrogen production in an AnSBBR treating glycerin-based wastewater: effects of organic loading, influent concentration and cycle time. Applied Biochemistry and Biotechnology, 175, 1892-1914, 2015.

BRITO, A. G.; RODRIGUES, A. C.; MELO, L. F. Feasibility of a Pulsed Sequencing Batch Reactor with anaerobic aggregated biomass for the treatment of low strength wastewaters. Water Science and Technology, 35, 193-198, 1997.

BUITRÓN, G.; CARVAJAL, C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. Bioresource technology, 101, 90719077, 2010.

CAMARGO, E.F.M.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. (2002) Treatment of low-strength wastewater using immobilized biomass in a sequencing batch external loop reactor: influence of the medium superficial velocity on the stability and performance. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 19, 267-275.

CARVALHINHA, P.P.; FLÔRES, A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of metalworking fluid wastewater: effect of organic and shock load. Applied Biochemistry and Biotechnology, 162, 1708-1724, 2010.

CETESB, COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, Notas de controle ambiental: fabricação de açúcar e álcool, 2015.

CHEN, W.; HAN, S.; SUNG, S. Sodium Inhibition of Thermophilic Methanogens. Journal of International Journal of Hydrogen Energy, 33, 6509-6514, 2008.

CHEONG, D.-Y.; HANSEN, C. L. Effect of feeding strategy on the stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions. Bioresource technology, 99, 5058-5068, 2008.

CHRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. Waste Management, set. 2013.

CHANDRA, R., TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16, 1462-1476, 2012.

CORTEZ, L. A. B., PÉREZ, L. E. B., Experiences on vinasse disposal. Part III: combustion of vinasse - #6 fuel oil emulsions. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 1997.

CRUZ, R. L., RIGHETTO, A. M., NOGUEIRA, M. A. Experimental investigation of soil and ground water impacts caused by vinasse disposal. Water Science Technology, 24, 77-85, 1991.

CUBAS, S. A *et al.* Effect of impeller type and stirring frequency on the behavior of an AnSBBR in the treatment of low-strength wastewater. Bioresource technology, 102, 889–93, 2011.

DAGUE, R. R.; HABBEN, C. E.; PIDAPARTI, S. R. Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. Water Science and Technology, 26, 2429-2432, 1992.

DAMASCENO, L.H.S.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey. Journal of Environmental Management, 85, 927-935, 2007

DAMASCENO, L.H.S.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of Mixing Mode on the Behavior of an ASBBR with Immobilized Biomass in the Treatment of Cheese Whey. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 25, 291-298, 2008.

DIAZ, M. J.; López, F; Lopez, R.; Cabrera, F. Optimization of the rate vinasse/grape marc for com-composting process. Process Biochemistry, 37, 1143-1150, 2002.

DILALLO, R. E ALBERTSON, O.E. (1961) Volatile acids by direct titration. Journal of Water Pollution Control Federation, 3, 356-365.

DUBOIS, S.M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.L.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric Methods for determination of sugar and related substance. Analytical Chemistry, 228, 13-21, 1956.

FERNANDES, L.; KENNEDY, K.J.; NING, Z. Dynamic moleling of substrate degradation in sequencing batch anaerobic reactors (SBAR). Water Research, 27, 1619-1628, 1993.

FERRAZ JUNIOR, A.D.N.; WENZEL, J.; ETCHEBEREHE, C.; ZAIAT, M. Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packet bed reactors. International Journal of Hydrogen Energy, 39, p. 16852-16862, 2014.

FERRAZ JUNIOR, A.D.N.; KOYAMA, M.H.; ARAÚJO JUNIOR, M. N.; ZAIAT, M. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. Renewable Energy, 89, 245-252, 2016.

FRIEDL, G.F.; MOCKAITIS, G.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to organic matter and sulfate removal: interaction effect between feed strategy and COD/sulfate ratio. Applied Biochemistry and Biotechnology, 159, 95-109. 2009.

GAMBOA, E. E.; CORTES, J. M.; PEREZ, L. B.; MALDONADO, J. D.; ZARATE; G. H.; GAVIRIA, L. A. Vinasses: characterization and treatments. Waste Management & Research, 1235-1250, 2011.

HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A. C.; JAYADEVAN, J. Anaerobic treatment of recalcitrante distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. Bioresource Technology, 55, 212-221, 1996.

INOUE, R.K.; LIMA, D.M.F.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. Effect of organic loading rate and fill time on the biohydrogen production in a stirred AnSBBR treating synthetic sucrose based wastewater. Applied Biochemistry and Biotechnology, 174, 2326-2349, 2014.

KENNEDY, K.J.; SANCHEZ, W.A.; HAMODA, M.F.; DROSTE, R.L. Performance of anaerobic sludge blanket sequencing batch reactors. Research Journal of Water Pollution Control Federation, 63, 75-83, 1991.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. Estudos Avançados, 24, 2010.

LAIME, E.M.O. *et al.* Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas, 5, 16-29, 2011.

LIMA, D.M.F.; INOUE, R.K.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. Biohydrogen from cheese whey treatment in an AnSBBR: achieving process stability. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 33, 871-883, 2016.

LOVATO, G.; BEZERRA, R.A.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. Effect of feed strategy on methane production and performance of an AnSBBR treating effluent from biodiesel production. Applied Biochemistry and Biotechnology, 166, 2007-2029, 2012.

LOVATO, G.; BRAVO, I.S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. The effect of organic load and feed strategy on biohydrogen production in an AnSBBR Treating glycerin-based wastewater. Journal of Environmental Management, 154, 128-137, 2015.

LULLIO, T.G.; SOUZA, L.P.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M. Biomethane production in an AnSBBR treating wastewater from biohydrogen process. Applied Biochemistry and Biotechnology, 174, 1873-1896, 2014.

MANSSOURI, M.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.; ZAIAT, M. Effects of organic loading, influent concentration and feed time on biohydrogen production in a mechanically stirred AnSBBR treating sucrose based wastewater. Applied Biochemistry and Biotechnology, 171, 1832-1854, 2013.

KIM, S.; HAN, S.; SHIN, H. Performance comparison of a continuous-flow stirred-tank reactor and an anaerobic sequencing batch reactor for fermentative hydrogen production depending an substrate concentration. Water Science and Technology, 52, 10-11, 2005.

MASSÉ, D.I.; MASSE, L. Treatment of slaghterhouse wastewater in anaerobic sequencing batch reactors. Canadian Agricultural Engineering, 42, 131-137, 2000.

MICHELAN, R.; ZIMMER, T.R.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; MORAES, D.; ZAIAT, M.; FORESTI E. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. Journal of Environmental Management, 90, 1357-1364, 2009.

MORRAN, S. V.; MOHANAKRISHNA, G., SARMA, P. N., Integration of acidogenic and methanogenic process for simultaneous production of biohydrogen and methane from wastewater treatment. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 2156-2166, 2008.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane etanol production in Brazil: Challenges and perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviwes, 44, 888-903, 2015.

NOVAES, L.F.; BORGES, L.O.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Effect of fill time on the performance of pilot-scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. Applied Biochemistry and Biotechnology, 162, 885-899, 2010.

MCCARTY, P.L. One hundred years of anaerobic treatment. In: Anaerobic Digestion, 1981. D.E. Hughes, D.A. Stafford, B.I. Wheatley, W. Baader, G. Lettinga, E.J. Nyns, W. Verstraete, and R.L. Wentworth (Eds.), Elsevier Biomedical Press B.V., Amsterdam, p.3-21, 1982.

NOVAES, L.F.; SARATT, B.L.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; MORAES, D.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2010b) Effect of impeller type and agitation on the performance of pilot scale ASBR and AnSBBR applied to sanitary wastewater treatment. Journal of Environmental Management, 91, 1647-1656, 2010b.

OLIVEIRA, R.P.; GHILARDI, J.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: volumetric loading rate and feed strategy effects. Chemical Engineering and Processing, 47, 1380-1389, 2008.

OLIVEIRA, D.S.; PRINHOLATO, A.C.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: effect of organic load and fill time. Journal of Environmental Management, 90, 3070-3081, 2009.

OLIVEIRA, R.P.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2010) Interaction effects of organic load and cycle time in an ASBR applied to a personal care industry wastewater treatment. Journal of Environmental Management, 91, 2499-2504.

PAULO, P. L.; VILLA, G; VAN LIER, J. B., LETTINGA, G. The anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions: pH and bicarbonate dependence. Journal of Bioscience and Bioengineering, 96, 213-218, 2003.

RIBAS, M.M.F. (2006) Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas. Dissertação (mestrado). Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos. São carlos. 198p.

RIBAS, M.M.F.; CHINALIA, F.; GIANOTTI, E.P.; POZZI, E.; FORESTI, E. (2009) Microbial succession within an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating cane vinasse at 55°C. Brazilian Archives of Biology and Technology, 42, 1027-1036.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestor of High-Strength Wastes. Journal of Water Pollution Control Federation, 58, 406-411, 1986.

RODRIGUES, J.A.D.; OLIVEIRA, R.P.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR applied to a personal care industry wastewater treatment: effects of fill time, volume treated per cycle and organic load. Applied Biochemistry and Biotechnology, 163, 127-142, 2011.

RODRIGUES, J.A.D.; PINTO, A.G.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; GEDRAITE, R. Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 21, 423-434, 2004.

RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; CAMARGO, E.F.M.; ZAIAT, M. Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. Advances in Environmental Research, 7, 405-410, 2003.

ROSSETTO, R. A cultura da cana, da degradação à conservação. Visão Agrícola, 1, 80-85, 2004.

ROVERTIELLO, A. Upgrading of agricultural and agroindustrial wastes: the treatment of distillery effluents (vinasses) in Itally. Agricultural Wastes, 4, 387-395, 1992.

SANTOS, D.A.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. AnSBBR with circulation applied to biohydrogen production treating sucrose based wastewater: effects of organic loading, influent concentration and cycle length. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31, 659-674, 2014.

SANTOS, J. D.; SILVA, A. L. L.; COSTA, J. L.; SCHEIDT, G. N.; NOVAK, A. C.; SYDNEY, E. B.; SOCCOL, C. R. Development of a vinasse nutritive solution for hydroponics. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 9599-9610, 2014.

SANTOS, P. V. D., CALIJURI, M. D. C., FIORE, M. D. F., LOMBARDI, A. T., MORAES, I. D. O., & ZAIAT, M. Seleção de cepas oleaginosas da microalga Chlorella spp. e otimização do seu cultivo em meio sintético e vinhaça visando à produção sustentável de biodiesel. Universidade de São Paulo, 2013.

SELMA, V.C.; COTRIM, L.H.B.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. ASBR applied to the treatment of biodiesel production effluent: effect of organic load and fill time on performance and methane production. Applied Biochemistry and Biotechnology, 162, 2365-2380, 2010.

SEVERO, J.R. O álcool, o brasil e o mundo. CNA. Informe. 2006. 5p.

SHIZAS, I.; BAGLEY, D.M. Improving anaerobic sequencing batch reactor performance by modifying operational parameters. Water Research, 36, 363-367, 2002.

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

SILVA, R.C.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M. Anaerobic treatment of industrial biodiesel wastewater by an ASBR for methane production. Applied Biochemistry and Biotechnology, 170, 105-118, 2013.

SOUZA, L.P.; LULLIO, T.G.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M. Influence of organic load on biohydrogen production in an AnSBBR treating glucose-based wastewater. Applied Biochemistry and Biotechnology, 176, 796-816, 2015.

STAMS, A. J. M. & PLUGGE, C. M. Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria and archaea. Nature Rev. Microbiol. 7, 568–577, 2009.

TATARA, M. The development of efficient energy by dry methane fermentation. Grants for developmer thecnology. Technical report, pp 1-29.

UNICA, UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Safra da cana de açúcar, produção de etanol, consumo de etanol. Disponível em: www.unica.com.br. Acessado em 07 jan. 2017.

Safra da cana de açúcar, produção de etanol, consumo de etanol. Disponível em: www.unica.com.br. Acessado em 07 jan. 2017. 267-275, 2002.

VAN LIER, J. B. Thermophilic anaerobic wastewater treatment: temperature aspects and process stability. Tese (Doutorado). Wageningen University, 181 p.

VIANA, A. B., Tratamento anaeróbio de vinhaça em reator UASB operado em temperaturas na faixa termofílica e submetido ao aumento progressivo da carga orgânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

VLISSIDIS, A.; ZOUBOULIS, A. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. Bioresource Technology, 43, 131-140, 1993.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J., OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from convencional and cellulosic feedstock. Biomass and Bioenergy, 19, 63-102, 2000.

YANG, Y.; TSUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S. Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic wastes with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. Process Biochemistry, 43, 362-367, 2008.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1994) Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor for wastewater treatment: conception and performance evaluation. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 11, 33-42.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; CAMARGO, E.F.M.; BORZANI, W. (2001) Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. Applied Microbiology and Biotechnology, 55, 29-35, 2001.

ZHAO, H. W., VIRARAGHAVAN, T. Analysis of the performance of an anaerobic digestion system at the Regina Wastewater treatment plant. Bioresource Technology, 95, 301-307, 2004.

ZENG, Y-F, LIU, Z-L, QUIN, Z-Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO2-catalyzed ozanation. Journal of hazardous materials, 162, 182-687, 2009.

YANG, Y. TSUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S. Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic wastes with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. Process Biochemistry, 43, 362-367, 2008.