UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GUILHERME ARAUJO VUITIK

EFEITOS DA RECIRCULAÇÃO EM REATORES ANAERÓBIOS
COMPARTIMENTADOS NO TRATAMENTO DE VINHAÇA

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS

2017

GUILHERME ARAUJO VUITIK

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

Orientador: Prof. Tit. Eduardo Cleto Pires

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.

V989e Vuitik, Guilherme Araujo
 Efeitos da recirculação em reatores anaeróbios
 compartimentados no tratamento de vinhaça / Guilherme
 Araujo Vuitik; orientador Eduardo Cleto Pires. São
 Carlos, 2017.

 Tese (Doutorado) - 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. reator anaeróbio compartimentado. 2. inibição
por excesso de substrato. 3. modelagem matemática de
reatores. 4. recirculação. 5. vinhaça de
cana-de-açúcar. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **GUILHERME ARAUJO VUITIK**

Título da tese: "Efeitos da recirculação em reatores anaeróbios compartimentados"

Data da defesa: 27.07.2017

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Eduardo Cleto Pires**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Titular **Marcelo Zaiat**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof^a. Dr^a. **Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Marcelo Loureiro Garcia**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/Unesp – Rio Claro)

APROVADO

Dr. **Antonio Djalma Nunes Ferraz Junior**
(Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol/CTBE)

Aprovado

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof^a. Associada **Maria Bernadete Amâncio Varesche Silva**

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

Dedico este trabalho ao 170, onde meu sonho foi compartilhado e vivido intensamente, onde incontáveis vezes nosso sonho esteve acima de qualquer aspiração ou conflito individual.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família, que mesmo distante, não me permitiu sentir só e desprotegido. Através dos laços que nos são natos, esteve comigo em todos os momentos, nas conquistas e frustrações. Acreditaram em mim nos momentos em que nem eu mesmo acreditava, fizeram de meu sonho parte do seu e por inúmeras vezes sacrificaram seus sonhos para que o nosso sonho pudesse se cumprir. Carrego em meu coração todos os sorrisos e cada lágrima que essa caminhada nos custou. Meu maior orgulho é ser motivo de orgulho para vocês.

Ao meu orientador, professor Dr. Eduardo Cleto Pires, cuja retidão e profissionalismo inspiram aos que o cercam. Sua presença e influência alteraram meus caminhos e devo à sua experiência e generosidade meu sucesso.

A minha co-orientadora, Dra Valéria Del Nery. Sua fama e sucesso profissional me fizeram estremecer ao saber que trabalharia contigo. O que eu não conhecia era sua generosidade em ajudar quem procura trilhar uma carreira como a sua. Nosso sorriso largo e abraço apertado a cada encontro deixam clara a relação de carinho que estabelecemos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciências da Engenharia da Universidade de Oxford e aos membros do New College, na mesma universidade, que fizeram de minha estadia na Inglaterra um período inesquecível.

Devo agradecimento especial ao meu co-orientador, professor Dr. René Bañares-Alcantara, que viabilizou a concretização do sonho de realizar estágio no Reino Unido, e compartilhou da mais incrível experiência da minha vida, a qual influencia sobremaneira no homem que hoje eu sou. Com sua sabedoria somada à sua paciência invejável com alguém que arranhava na língua inglesa, me orientou como me tornar um bom profissional e me mostrou que somos do tamanho dos nossos sonhos.

Aos meus queridos amigos, cujo bom senso e polimento dignos de um lorde que sou não me permitem nominar, a fim de não cometer a indelicadeza de esquecer-me de citar um nome. Deus foi generoso ao me cercar de pessoas excepcionais, seres com mentes brilhantes e almas presentes. Dotados de energia radiante e imensa generosidade em compartilhar suas vidas e experiências comigo, tornando-me a cada dia um homem melhor. Nunca me faltou um sorriso de bom dia ou abraço de afago, nunca houve tempo para me sentir sozinho, carente de uma boa conversa, tampouco de boas risadas. Amo meus amigos, amo amá-los e não economizo amor, e em minha caminhada sempre tive abundância de pessoas a quem amar.

Não seria justo, no entanto, deixar de nominar meu amigo Dr. Lucas Tadeu Fuess, pesquisador brilhante, admirado por todos, e que participou de cada linha escrita durante meu doutoramento. Precisaria de duas vidas para retribuir toda a ajuda que recebi de você, irmão.

Ao colega de doutoramento durante fase experimental, Dr. Vinícius Masquetti da Conceição, com quem compartilho boa parte dos resultados deste trabalho.

À família do Laboratório de Processos Biológicos, mais uma vez impossível de nominar, pois seus ramos já se estendem por todo o mundo. Equipe que tive a honra de compor. Professores, alunos e funcionários, o sucesso de seu legado é o resultado da sua unidade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC/USP.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processos 142333/2013-1 e 233529/2014-4, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) Processo 2009/15984-0, pelas bolsas de doutorado no país e no exterior e pelo financiamento da pesquisa.

Por fim, agradeço à vida, a quem (ou a que) aprendi a ter amor extremo. Se meu sorriso e transparência são minhas marcas registradas, ambos são apenas a forma que minha alma tem de mostrar ao mundo meu júbilo em viver.

*“Aos outros, dou o direito de ser como são.
A mim, dou o dever de ser cada dia melhor.”*

Chico Xavier

RESUMO

VUITIK, G.A. **Efeitos da recirculação em reatores anaeróbios compartimentados no tratamento de vinhaça**. 2017. 122 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A digestão anaeróbia é uma potencial solução para a destinação dos grandes volumes de vinhaça gerada em biorrefinarias de cana-de-açúcar. A alta concentração de matéria orgânica presente na vinhaça é uma questão importante a ser considerada, uma vez que as populações microbianas anaeróbias, principalmente metanogênicas, são sensíveis a sobrecargas orgânicas. Uma série de configurações de reatores, bem como diferentes estratégias de partida e operação tem sido aplicadas ao tratamento de vinhaça, como a recirculação do efluente tratado, a qual é usualmente empregada para prevenir eventos de sobrecarga orgânica. O objetivo deste estudo foi determinar a influência da recirculação de efluentes em reatores anaeróbios compartimentados (RAC) tratando águas residuárias concentradas, uma vez que a literatura não é conclusiva sobre os efeitos da recirculação neste tipo de reator. Para atingir esse objetivo, foi utilizada uma abordagem dupla: experimental e modelagem matemática. Um RAC com 4 compartimentos em série em escala de bancada foi alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar ($DQO = 18,0 \text{ g.L}^{-1}$) e monitorado durante 273 dias. Os parâmetros cinéticos e de transferência de massa do reator foram obtidos e utilizados para criar um modelo matemático para a conversão da matéria orgânica no software Matlab[®]. Tanto os dados operacionais como os parâmetros cinéticos mostraram que a elevada concentração de DQO fez com que o RAC não se comportasse como um sistema de duas fases, bem como a recirculação não resultasse em melhorias relevantes de desempenho. O modelo matemático concordou com os dados operacionais e mostrou que, em termos de capacidade de conversão, o uso de elevadas taxas de recirculação não é necessário para um adequado desempenho do RAC, uma vez que a cinética bioquímica observada não foi expressivamente limitada pela concentração de substrato.

Palavras-chave: Reator anaeróbio compartimentado, inibição por excesso de substrato, modelagem matemática de reatores, recirculação, vinhaça de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

VUITIK, G.A. **Effects of recirculation in anaerobic baffled reactors in vinasses treatment.** 2017. 122 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Anaerobic digestion is a potential approach to handle the large volume of vinasse generated in sugarcane biorefineries. The high concentration of organic matter present in vinasse is an important issue to be considered, since anaerobic microbial populations, mainly methanogens, are sensitive to organic overloads. A series of reactors configurations, as well as different start-up and operating strategies, have been applied to the treatment of vinasse, so that the recirculation of the treated effluent is usually used to prevent organic overloading events. The aim of this study was to determine the influence of effluent recirculation in anaerobic baffled reactors (ABR) treating high concentrated wastewater, since literature is not conclusive about its effects. To achieve this aim an experimental and mathematical modeling dual approach was employed. A bench-scale ABR with four serial baffles was fed with sugarcane vinasse ($\text{COD} = 18,0 \text{ g.L}^{-1}$) and monitored for 273 days. Kinetic and mass transfer parameters were obtained and used to create a mathematical model for the organic matter conversion in Matlab[®]. Both the operating data and the kinetic parameters showed that at high COD concentrations the ABR does not behave as a two-stage system, as well as recirculation did not result in relevant performance improvements. The mathematical model agreed with the operational data and showed that, in terms of conversion capacity, the use of high recirculation ratios is not necessary for suitable ABR performance, since the observed biochemical kinetics were not high limited by the concentration of substrate.

Keywords: anaerobic baffled reactor, substrate inhibition, reactor modelling, recirculation, sugarcane vinasse.

LISTA DE ABREVIATURAS

HAc	Ácido acético
HBu	Ácido butírico
HPr	Ácido propiônico
HVa	Ácido valérico
LCFA	Ácidos orgânicos de cadeia longa
AV	Ácidos voláteis
AI	Alcalinidade intermediária
AP	Alcalinidade parcial
AA	Aminoácidos
NH ₃	Amônia
ABR	<i>Anaerobic baffled reactor</i>
ACR	<i>Anaerobic contact reactor</i> (reator anaeróbio de contato)
ADM1	<i>Anaerobic digestion – Model 1</i>
NH ₄ HCO ₃	Bicarbonato de amônio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
Ca(OH) ₂	Cal hidratada
COV	Carga orgânica volumétrica
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EGSB	<i>Expanded granular sludge blanket</i> (reator de manta de lodo granular expandida)
CO ₂	Gás carbônico
H ₂	Hidrogênio molecular
IC	<i>Internal recirculation</i> (reator de recirculação interna)
IWA	<i>International Water Association</i>
Na ⁺	Íon sódio
NH ₄	Íon amônio
CH ₄	Metano
CaO	Óxido de cálcio
RAC	Reator anaeróbio compartimentado
RACP	Reator anaeróbio compartimentado periódico
RAS	Reator anaeróbio serial
NaOH	Soda cáustica
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i> (reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente)

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área interfacial para transferência de massa	mm^2
A_p	Área superficial do grânulo	mm^2
E_f	Coefficiente de efetividade	adimensional
$k_m a$	Coefficiente de transferência de massa externa	cm.s^{-1}
k_s	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida	m.s^{-1}
C_{DQO}	Concentração de DQO	mg.L^{-1}
$C_{DQO,mix}$	Concentração de DQO da mistura afluyente ao reator	mg.L^{-1}
$C_{COD,i-1}$	Concentração de DQO no afluyente da câmara i-1	mg.L^{-1}
$C_{DQO,i}$	Concentração de DQO no efluyente da câmara i	mg.L^{-1}
C_X	Concentração de microrganismos	mg.L^{-1}
C_S	Concentração de substrato	mg.L^{-1}
C_{Sl}	Concentração de substrato na fase líquida	mg.L^{-1}
C_{Si}	Concentração de substrato na interface líquido-sólido	mg.L^{-1}
$C_{S,max}$	Concentração de substrato na qual ocorre a velocidade máxima	mg.L^{-1}
C_{res}	Concentração de substrato residual	mg.L^{-1}
k	Constante cinética	d^{-1}
k_{hid}	Constante cinética de hidrólise	d^{-1}
K_{dis}	Constante de desintegração	d^{-1}
K_{iS}	Constante de inibição por excesso de substrato	mg.L^{-1}
K_d	Constante de morte celular	$\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$
K_S	Constante de saturação do substrato	mg.L^{-1}
$K_{s,ac}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de acetato	mgDQO.L^{-1}
$K_{s,su}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de açúcar	mgDQO.L^{-1}
$K_{s,bu}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de butirato	mgDQO.L^{-1}

K_{s,H_2}	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de H_2	mgDQO.L ⁻¹
$K_{s,pro}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de propionato	mgDQO.L ⁻¹
d_p	Diâmetro da partícula	mm
D_{sl}	Difusividade do substrato na fase líquida	cm ² .s ⁻¹
D_e	Difusividade efetiva do substrato na biopartícula	cm ² .s ⁻¹
$Y_{X/S}$	Fator de crescimento ou a produção bruta de bactérias por unidade de massa de substrato	adimensional
f_{cb}	Fração de carboidratos	mgDQO. mgDQO ⁻¹
M_∞	Massa de soluto que difunde na esfera após um tempo infinito	mg
M_t	Massa de soluto que difunde na esfera após um tempo t	mg
φ	Módulo de Thiele	adimensional
φ_{obs}	Módulo de Thiele observado	adimensional
N	Número de reatores de mistura perfeita em série	adimensional
D/uL	Número de dispersão	adimensional
Re	Número de Reynolds	adimensional
Sh	Número de Sherwood	adimensional
k_{ef}	Parâmetro cinético intrínseco com uma correção devido a efeitos de limitação de transferência de massa externa	d ⁻¹
r_p	Raio do grânulo	mm
Rec	Razão de recirculação	adimensional
Y_{ac}	Rendimento das bactérias consumidoras de acetato	mgDQO.mgDQO ⁻¹
Y_{su}	Rendimento das bactérias consumidoras de açúcar	mgDQO.mgDQO ⁻¹
Y_{bu}	Rendimento das bactérias consumidoras de butirato	mgDQO.mgDQO ⁻¹
Y_{H_2}	Rendimento das bactérias consumidoras de H_2	mgDQO.mgDQO ⁻¹
Y_{pro}	Rendimento das bactérias consumidoras de propionato	mgDQO.mgDQO ⁻¹
$Rmin$	Rotação mínima da mesa rotativa	rpm
T	Temperatura	°C
t	Tempo	s

TDH	Tempo de detenção hidráulico	d
θ	Tempo de detenção hidráulico determinado experimentalmente	h
r_S	Velocidade de consumo de substrato	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹
r_S'	Velocidade específica de consumo de substrato	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹
r_{obs}	Velocidade de consumo de substrato observada	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹
r_x	Velocidade de crescimento celular	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹
$K_{dec,ac}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de acetato	d ⁻¹
$K_{dec,su}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de açúcar	d ⁻¹
$K_{dec,bu}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de butirato	d ⁻¹
K_{dec,H_2}	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de H ₂	d ⁻¹
$K_{dec,pro}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de propionato	d ⁻¹
N_i	Velocidade de transferência de massa dentro da biopartícula	mg.s ⁻¹
N_e	Velocidade de transferência de massa na fase líquida através do filme estagnado	mg.s ⁻¹
μ	Velocidade específica de crescimento celular	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹
r_{max}	Velocidade máxima de consumo de substrato	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹
μ_{max}	Velocidade máxima de crescimento celular	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹
μ^*	Velocidade máxima de crescimento obtida quando há inibição por excesso de substrato	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹
$k_{m,ac}$	Velocidade máxima para as bactérias consumidoras de acetato	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹
$k_{m,su}$	Velocidade máxima para as bactérias consumidoras de açúcar	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹
$k_{m,bu}$	Velocidade máxima para as bactérias consumidoras de butirato	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹
k_{m,H_2}	Velocidade máxima para as bactérias consumidoras de H ₂	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹
$k_{m,pro}$	Velocidade máxima para as bactérias consumidoras de propionato	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹
V_s	Velocidade superficial	m.s ⁻¹

V_p	Volume do grânulo	mm ³
-------	-------------------	-----------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica.....	27
Figura 2 - Representação gráfica do modelo cinético de Monod.....	32
Figura 3 - Representação do modelo cinético de Andrews (1968).....	34
Figura 4 - Diagrama do modelo cinético de Hill e Barth (1977).....	35
Figura 5 - Diagrama do modelo cinético de Mosey (1983)	36
Figura 6 - Diagrama do modelo cinético de Costello, Greenfield e Lee (1991)	37
Figura 7 - Diagrama do modelo cinético de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993).....	38
Figura 8 - Diagrama do modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999).....	39
Figura 9 - Diagrama do modelo ADM1	40
Figura 10 - Reator anaeróbio de contato	41
Figura 11 - Reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente	42
Figura 12 - Reator anaeróbio de recirculação interna.....	43
Figura 13 - Reator anaeróbio de manta expandida de lodo.....	44
Figura 14 - Reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente.....	45
Figura 15 - Reator anaeróbio de leito fluidizado	45
Figura 16- Reator anaeróbio compartimentado com chicanas: esquema de funcionamento. ...	46
Figura 17 - Reator anaeróbio com compartimentos em série.....	47
Figura 18 - Etapas realizadas na pesquisa.....	67
Figura 19 - Reator anaeróbio compartimentado (A) reator construído, (B) projeto do reator .	69
Figura 20 - Evolução do TDH ao longo da operação do reator.....	70
Figura 21 - Diagrama de blocos para o escoamento no reator	77
Figura 22 - Parâmetros da vinhaça afluente e efluente de cada câmara: (A) COV, (B) DQO, (C) AI/AP e (D) AV.....	83

Figura 23 - Concentração de ácido acético, propiônico e butírico em: (A) vinhaça bruta, (B) C1, (C) C2, (D) C3 e E (C4).....	87
Figura 24 - Relação entre COV e SST efluente às câmaras do reator	89
Figura 25 - Vinhaça bruta (B) e efluente das câmaras C1, C2, C3 e C4.....	90
Figura 26 - Exemplo de lâmina analisada para determinação do diâmetro médio dos grânulos de C1	93
Figura 27- Curvas F para as diferentes taxas de recirculações avaliadas	95
Figura 28 – Velocidade inicial de reação em diferentes condições de mistura.....	96
Figura 29 – Perfil temporal de decaimento de DQO devido à difusividade da vinhaça em grânulos anaeróbios.....	97
Figura 30- Modelos cinéticos para diferentes combinações de câmaras	100
Figura 31 - Comparação entre dados experimentais e os resultados do modelo para C1, C2, C3 e C4.....	103
Figura 32 - C_{DQO} para diferentes TDH e razões de recirculação no efluente de: A (C4) e B (C1)	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tratamento de efluentes pouco concentrados em reatores anaeróbios compartimentados.....	50
Tabela 2 - Tratamento de efluentes concentrados em reatores anaeróbios compartimentados	50
Tabela 3 - Constantes cinéticas necessárias para a modelagem de reatores anaeróbios compartimentados de acordo com o modelo ADM1	56
Tabela 4 - Características da vinhaça resultante de mostos de melaço, caldo de cana e misto	58
Tabela 5 – Estudos da digestão anaeróbia da vinhaça proveniente de usina de açúcar e álcool a partir de várias matérias primas	64
Tabela 6 - Estudos da digestão anaeróbia da vinhaça proveniente de usina de açúcar e álcool a partir de várias matérias primas em reatores UASB	65
Tabela 7 - Métodos de análise dos parâmetros de monitoramento do reator	71
Tabela 8 - Eficiência de remoção de DQO nas diferentes câmaras do reator	82
Tabela 9 - Relação entre DQO solúvel e total na vinhaça afluenta e efluente das diferentes câmaras do reator	84
Tabela 10 - Concentração de carboidratos na vinhaça afluenta e efluente das diferentes câmaras do reator	84
Tabela 11 – Caracterização do afluenta e efluente do RAC em estado estacionário.....	91
Tabela 12 - Diâmetros médios do grânulos do inoculo e das diferentes câmaras do RAC	94
Tabela 13 - Resumo dos dados dos ensaios hidrodinâmicos	95
Tabela 14 - Difusividade efetiva (D_e) obtida para diferentes substratos em biofilmes anaeróbios.....	98
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos para as quatro câmaras do RAC	99

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. HIPÓTESE.....	24
3. OBJETIVOS	25
3.1. OBJETIVO GERAL.....	25
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
4.1. DIGESTÃO ANAERÓBIA	26
4.2. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES ANAERÓBIOS	28
4.3. MODELOS CINÉTICOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	30
4.3.1. Modelos cinéticos não estruturados.....	30
4.3.1.1 Modelo cinético de Monod (1950).....	31
4.3.1.2 Modelo cinético de Andrews (1968).....	33
4.3.2. Modelos cinéticos estruturados	34
4.3.2.1 Hill e Barth (1977)	34
4.3.2.2 Mosey (1983).....	35
4.3.2.3 Costello, Greenfield e Lee (1991).....	36
4.3.2.4 Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993)	37
4.3.2.5 Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999)	38
4.3.2.6 ADM1-IWA (2002).....	39
4.4. TIPOS DE REATORES ANAERÓBIOS.....	40
4.4.1. Reator anaeróbio de contato.....	41
4.4.2. Reator anaeróbio de manta de lodo	41
4.4.3. Reator anaeróbio com recirculação interna.....	43
4.4.4. Reator anaeróbio de manta expandida de lodo.....	43
4.4.5. Reator anaeróbio de leito fixo	44
4.4.6. Reator anaeróbio de leito fluidizado	45
4.5. REATORES ANAERÓBIOS COMPARTIMENTADOS	46
4.5.1. Modelagem matemática de reatores anaeróbios compartimentados	53
4.6. A VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUA DIGESTÃO ANAERÓBIA	57
4.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	66
5. METODOLOGIA	67
5.1. MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL	68

5.1.1. Configuração do reator, água residuária e inóculo	68
5.1.2. Métodos analíticos	70
5.1.3. Ensaio hidrodinâmico	71
5.1.4. Experimentos para determinação dos parâmetros de projeto do reator	72
5.1.4.1 Determinação de R_{min}	72
5.1.4.2 Determinação da difusividade efetiva do substrato em grânulos anaeróbios ...	73
5.1.4.3 Determinação dos parâmetros cinéticos	74
5.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIGESTÃO DE DQO EM REATORES ANAERÓBIOS COMPARTIMENTADOS.....	75
5.2.1 Difusividade	75
5.2.2 Parâmetros cinéticos	76
5.2.3 Modelo	77
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
6.1 ETAPA EXPERIMENTAL	81
6.1.1 Desempenho do RAC	81
6.1.2 Ensaio hidrodinâmico	94
6.1.3 Parâmetros do processo.....	96
6.1.3.1 Determinação de R_{min}	96
6.1.3.2 Difusividade.....	97
6.1.3.3 Parâmetros cinéticos.....	98
6.2 MODELO DO REATOR.....	101
7. CONCLUSÃO	106
8. RECOMENDAÇÕES.....	108
9. REFERÊNCIAS	109
APÊNDICE A – ROTEIRO DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS HIDRÁULICOS DE REATORES.....	120

1. INTRODUÇÃO

O gerenciamento da vinhaça de cana-de-açúcar representa uma importante questão a ser enfrentada nas biorrefinarias de etanol, tendo em vista os potenciais impactos ambientais associados à fertirrigação, a qual é a principal forma de disposição final usada pela indústria sucroalcooleira no Brasil. Fertirrigação é a aplicação direta da vinhaça de cana-de-açúcar nas plantações, o que serve como fonte de nutrientes e irrigação para as culturas. Apesar destes benefícios, a contínua irrigação de vinhaça sobre o solo, associada à falta de critérios técnicos nessa prática, tende a reduzir a capacidade produtiva do solo, o rendimento das culturas e compromete a qualidade dos corpos d'água (FUESS; GARCIA, 2014).

Nesse contexto, a digestão anaeróbia figura como uma interessante opção ao gerenciamento da vinhaça, ao passo que reduz o potencial de contaminação dessa água residuária, estabiliza a matéria orgânica, bem como recupera energia por meio da produção de biogás (FUESS; GARCIA, 2014; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Diferentes reatores têm sido aplicados no tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar, como: reator de leito fixo (BORIES; RAYNAL; BAZILE, 1988), reator de leito fluidizado (FERNÁNDEZ et al., 2008; SIQUEIRA; DAMIANO; SILVA, 2013), reator de manta de lodo (COSTA et al., 1986; FERRAZ JR. et al., 2016), reator de bateladas sequenciais (DÖLL; FORESTI, 2010), e reatores híbridos (SHIVAYOGIMATH; RAMANUJAN, 1999; KUMAR; GUPTA; SINGH, 2007), os quais combinam as vantagens dos reatores de leito fixo e reatores de manta de lodo.

Apesar dos resultados promissores a respeito do tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar em sistemas anaeróbios, estudos adicionais são ainda necessários para melhorar o desempenho do tratamento, incluindo a definição da configuração ideal dos reatores e estratégia de operação. Em termos de configuração de reatores, o reator anaeróbio compartimentado (RAC), ou reator anaeróbio com compartimentos em série, é destacado neste estudo, uma vez que este tipo de configuração apresenta a habilidade de separar

acidogênese da metanogênese ao longo do reator, permitindo o sistema operar em duas fases (WEILAND; ROZZI, 1991).

Com relação às condições operacionais dos reatores anaeróbios, alguns aspectos devem ser considerados, como a adição de alcalinidade suficiente para garantir adequado tamponamento ao sistema (BONCZ et al., 2012) e o controle da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada aos digestores. A elevada concentração de matéria orgânica encontrada na vinhaça tende a inibir certas reações de conversão, especialmente aquelas realizadas pelas arqueas metanogênicas, decorrendo no acúmulo de ácidos voláteis, e potencialmente conduzindo os reatores ao colapso. Nesse sentido, estratégias de operação são necessárias para prevenir a sobrecarga de matéria orgânica, como a recirculação do efluente tratado (NANDY; SHASTRY; KAUL, 2002; VAN HAANDEL, 2005; BARRERA et al., 2016). Essa estratégia traz benefícios à capacidade de tamponamento, uma vez que o bicarbonato resultante da conversão do acetato é reciclado e empregado para neutralizar a elevada acidez da vinhaça bruta, e ao controle da carga orgânica ao passo que promove a diluição da matéria orgânica que alimenta o sistema.

Estudos mostram que elevadas taxas de recirculação são necessárias no tratamento de vinhaça. Seth, Goyal e Handa (1995) e Goyal, Seth e Handa (1996) empregaram razão de recirculação igual a 5 em seus estudos sobre tratamento de vinhaça, em reatores de leito fixo em escala de bancada. Barrera et al (2016) chega a empregar uma razão de recirculação igual a 15 em seu modelo sobre o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar em reatores de manta de lodo. Nandy, Shastri e Kaul (2002), por sua vez, empregaram razões de recirculação da ordem de 20 no tratamento anaeróbio de vinhaça em reatores de leito fixo em escala plena.

No caso particular do RAC e suas variações, a recirculação pode ter impactos negativos à performance do tratamento, uma vez que o reator tende a se comportar com um reator de mistura completa (SARATHAI; KOOTTATEP; MOREL, 2010), e dessa forma os

benefícios da separação de fases são parcialmente perdidos (ZHU et al., 2008). Os estudos mostram que os benefícios da recirculação em reatores compartimentados são incertos, e o seu emprego como uma estratégia de operação depende do tipo de água residuária a ser tratada. Quando as limitações associadas à rápida acidificação e elevada concentração de matéria orgânica são relevantes, como no caso de vinhaça, a recirculação pode ter efeitos benéficos. No entanto, os inconvenientes inerentes à recirculação mostram que essa abordagem deve ser cuidadosamente avaliada e apenas empregada quando absolutamente necessária. São necessários, portanto, estudos que avaliem a influência da recirculação em reatores anaeróbios compartimentados no tratamento de águas residuárias concentradas, uma vez que a literatura científica não é conclusiva sobre seus efeitos.

Abordagens estritamente experimentais, muito comuns no estudo dos processos anaeróbios, conduzem a conclusões geralmente limitadas às características do substrato e biomassa, não permitindo a extrapolação dos resultados para diferentes condições ambientais, mantendo alto grau de empirismo nos parâmetros de projeto e construção de reatores. Por este motivo, neste trabalho foi empregada uma dupla abordagem, experimental-matemática, para avaliar a extensão dos efeitos da recirculação em reatores anaeróbios compartimentados. Foram obtidos parâmetros de operação de um reator real, posteriormente empregados na construção de um modelo matemático. Os parâmetros empregados no modelo, obtidos nesta pesquisa, fornecem subsídios para o projeto e estudos posteriores de reatores de acordo com bases racionais, em termos de cinética microbiológica e de transferência de massa.

2. HIPÓTESE

A hipótese avaliada neste trabalho é de que a recirculação do efluente tratado compromete a eficiência do tratamento de águas residuárias concentradas em reatores anaeróbios compartimentados.

Esta hipótese se sustenta no fato de que, embora a elevada concentração de matéria orgânica suscite a necessidade de diluição para evitar o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e a falência do reator, a separação de fases, vantagem principal desta configuração, dispensa o emprego da prática. Ademais, a separação de fases será perdida devida à mistura inerente à recirculação.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

- Determinar a influência da recirculação do efluente tratado em reatores anaeróbios compartimentados tratando águas residuárias concentradas em termos de digestão de DQO.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a viabilidade do emprego do reator anaeróbio compartimentado no tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar;
- Avaliar a relevância da recirculação do efluente tratado no tratamento anaeróbio de vinhaça de cana-de-açúcar em reatores com biomassa autoimobilizada;
- Fornecer subsídios para o projeto de reatores com biomassa autoimobilizada a serem aplicados no tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar, em termos de cinética microbológica e de transferência de massa.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. DIGESTÃO ANAERÓBIA

O processo da digestão anaeróbia consiste basicamente na degradação da matéria orgânica na ausência de oxigênio, gerando gás metano e dióxido de carbono, além de outros produtos gasosos em menores proporções. A bioconversão efetiva depende da manutenção de populações microbianas diversificadas que formam uma associação sintrófica e compartilham complexos processos bioquímicos na degradação da matéria orgânica.

Dentre os tipos de microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia, destacam-se as populações microbianas acidogênicas e metanogênicas, as quais são distintas em relação à fisiologia, à necessidade nutricional, à cinética de crescimento e à sensibilidade às características ambientais. O sucesso da digestão anaeróbia requer controle rigoroso das condições ambientais e os requisitos da população metanogênica devem ser privilegiados em sistemas de tratamento anaeróbios devido à maior sensibilidade às mudanças ambientais. Na Figura 1 são apresentadas as sequências metabólicas e os principais grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica.

As reações bioquímicas acetogênicas são termodinamicamente desfavoráveis nas condições padrão. Como a metanogênese depende da disponibilidade de acetato, é fundamental que o equilíbrio das reações acetogênicas seja deslocado no sentido da formação deste, o que é possível devido à remoção contínua de H_2 do meio (HARPER; POHLAND, 1986).

As arqueas metanogênicas operam conjuntamente com as bactérias acidogênicas no controle da concentração de ácido acético e H_2 no meio (controle de pH). Uma vez que as velocidades de crescimento das arqueas metanogênicas são baixas comparativamente às velocidades de crescimento das bactérias acidogênicas, quando ocorre sobrecarga orgânica no meio, o resultado é um acúmulo repentino de ácidos. Dessa forma, controle de pH e alcalinidade são essenciais ao sucesso da digestão anaeróbia. Positivamente, os processos

anaeróbios produzem alcalinidade na conversão da matéria orgânica e essa alcalinidade pode ser empregada para controlar o pH do sistema (MOSEY, 1983).

Figura 1 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica. Fonte: Fuess (2017)

Diversos compostos, como a amônia (NIE et al., 2015), sulfeto (YU et al., 2015), H_2 (ABDELSALAM et al., 2016), ácidos voláteis (LI et al., 2015) e outros fatores como temperatura e pH, (ZHANG; HU; LEE, 2016) podem inibir a metanogênese em reatores anaeróbios. O excesso de ácidos voláteis pode ser gerado pela fácil hidrólise de determinados substratos, o que inibe a metanogênese devido à queda de pH e excesso de H_2 no meio. Nesse

sentido, diversos métodos para mitigar os efeitos da inibição na digestão anaeróbia têm sido propostos. O emprego da recirculação do efluente tratado tem sido uma estratégia comumente utilizada para reduzir os efeitos da inibição devido ao excesso de ácidos voláteis e, sobretudo, para reduzir custos associados à alcalinização em sistemas em escala plena (NANDY; SHASTRY; KAUL, 2002; VAN HAANDEL, 2005; BARRERA et al., 2016).

4.2. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES ANAERÓBIOS

A tecnologia de tratamento anaeróbio de águas residuárias passou a alcançar melhores desempenhos após o advento dos mecanismos de retenção de biomassa, como o uso de materiais suporte (reatores de leito fixo) e auto imobilizados (reatores UASB) (RAJESHWARI et al., 2000; KHANAL, 2008). Em suma, a retenção de biomassa aumenta o tempo de retenção celular no reator, a fim de proporcionar tempo suficiente para o contato entre o efluente (substrato) e a biomassa ativa (KENNEDY; DROSTE, 1986; BARBER; STUCKEY, 1999; RAJESHWARI et al., 2000). É importante salientar que tais sistemas não podem ser analisados como reatores homogêneos, uma vez que os efeitos de transferência de massa afetam a disponibilidade de substrato nos grânulos e biofilmes.

Três velocidades governam o desempenho de reatores heterogêneos, incluindo: cinética reacional, transferência de massa externa e transferência de massa interna, de modo que a velocidade mais baixa dentre as elencadas irá caracterizar o passo limitante do processo. Por esse motivo é importante conhecer as três velocidades, com o propósito de prever a capacidade máxima de conversão do reator e gerar subsídios para o projeto de reatores de acordo com bases racionais.

Em reatores com biomassa imobilizada, um filme estagnado é formado no entorno do biofilme, devido ao consumo de substrato e geração dos produtos no interior dos grânulos. Assim, inicialmente o substrato precisa ser transportado da fase líquida até a biopartícula, i.e., grânulo ou biofilme, através da película estagnada. Este processo de transferência pode

ocorrer por difusão ou por convecção molecular, quando são fornecidas condições de mistura para o meio reacional. A velocidade de transferência de massa na fase líquida através do filme estagnado (N_e) pode ser definida de acordo com a Equação (1).

$$N_e = k_s a (C_{Sl} - C_{Si}) \quad (1)$$

Na Equação 1, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m.s^{-1}), a é a área interfacial para transferência de massa (m^2), C_{Sl} é a concentração de substrato na fase líquida (mg.L^{-1}) e C_{Si} é a concentração de substrato na interface líquido-sólido (mg.L^{-1}). O parâmetro k_s é uma função das propriedades da fase líquida, geometria e velocidade superficial do líquido (V_s), este coeficiente tende a aumentar quando a velocidade superficial aumenta, uma vez que uma redução na espessura do filme líquido estagnado ao redor da biopartícula é observada. A redução do filme estagnado resulta em também redução na resistência externa à transferência de massa, e, portanto k_s aumenta. Quando V_s alcança altos valores, a resistência externa pode ser negligenciada, e portanto k_s não irá interferir na performance do reator.

A transferência de massa no interior do biofilme é avaliada por meio da difusividade efetiva do substrato na biopartícula (D_e). O parâmetro D_e ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) representa a facilidade com que o substrato se espalha através dos poros da biopartícula, portanto quanto maior a difusividade, mais rápido o substrato permeará a biopartícula. A velocidade de transferência de massa dentro da biopartícula (N_i) pode ser definida pela lei de Fick da difusão (FICK, 1855):

$$N_i = -D_e \frac{dC_s}{dy} \quad (2)$$

Na Equação 2, D_e é a difusividade efetiva do substrato na biopartícula ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$); e C_S (mg.L^{-1}) é a concentração de substrato dentro da biopartícula em uma posição y .

4.3. MODELOS CINÉTICOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A cinética microbiológica avalia, por meio de modelos matemáticos, a dinâmica de consumo de substrato, formação de produtos e de crescimento dos microrganismos. Fatores como pH, temperatura, nutrientes e compostos tóxicos influenciam a cinética do processo. O grau de complexidade do modelo empregado, disponibilidade de informações e relevância do parâmetro irão definir quais dessas variáveis serão contempladas no estudo.

Os modelos não estruturados ignoram os passos intermediários da reação que ocorrem no interior das células, bem como a heterogeneidade das populações. Trata-se de simplificações do processo cinético que o avaliam de uma forma global, quando as informações sobre as componentes individuais são limitadas. Por outro lado, os modelos estruturados avaliam diversas reações intermediárias, bem como a heterogeneidade dos microrganismos. A quantidade e precisão das informações que alimentam esse tipo de modelo podem inviabilizar o seu emprego.

Os parâmetros cinéticos são muito específicos para uma determinada cultura em um determinado meio contendo substrato e nutrientes, bem como sob determinadas condições ambientais. Por meio de dados de concentração de substrato e de concentração celular obtidos pelo monitoramento de um sistema, podem ser obtidas as velocidades específicas de crescimento ou as velocidades específicas de consumo de substrato.

4.3.1. Modelos cinéticos não estruturados

Embora seja composta por várias etapas, a digestão anaeróbia geralmente possui uma etapa limitante, que se dá numa velocidade mais lenta, determinando assim a velocidade de todo o processo. Os primeiros modelos de digestão anaeróbia centravam-se na etapa

limitante do processo, levando à construção de modelos mais simples e de fácil aplicação.

Os modelos cinéticos não estruturados relacionam velocidade de crescimento celular com a concentração de substrato. Os microrganismos são caracterizados pela massa celular e o substrato considerado é, geralmente, a principal fonte de carbono e/ou energia.

4.3.1.1 Modelo cinético de Monod (1950)

Monod (1950) pesquisou a fermentação alcoólica de açúcares em sistemas alimentados continuamente e apresentou seu modelo cinético, o qual é similar a modelos como as isotermas de adsorção de Langmuir (1918) e como o modelo de cinética enzimática de Michaelis-Menten (1913). Os resultados de Monod podem ser resumidos em três equações básicas.

A primeira delas mostra que a velocidade bruta de crescimento dos microrganismos é proporcional à velocidade de utilização do substrato (Equação 3).

$$\frac{dC_X}{dt} = Y_{X/S} \cdot \frac{dC_S}{dt} \quad (3)$$

Nessa expressão, C_X é a concentração de microrganismos (mg.L^{-1}), C_S é a concentração de substrato (mg.L^{-1}), t é o tempo e $Y_{X/S}$ é o fator de crescimento ou a produção bruta de bactérias por unidade de massa de substrato.

A segunda equação (Equação 4) mostra que a velocidade de crescimento dos microrganismos é também proporcional à concentração dos mesmos e depende da concentração de substrato, na forma:

$$r_X = \frac{dC_X}{dt} = C_X \cdot \mu = \mu_{\max} \frac{C_S \cdot C_X}{K_S + C_S} \quad (4)$$

Na expressão cinética de Monod, r_x ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) é a velocidade de crescimento celular, μ ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{mgSSV}^{-1}$) é a velocidade específica de crescimento celular, $\mu_{\max}$ é a velocidade máxima de crescimento celular ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e K_S (mg.L^{-1}) é a constante de saturação do substrato e tem o valor da concentração de substrato na qual μ atinge metade do seu valor máximo. A representação gráfica da expressão cinética de Monod é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Representação gráfica do modelo cinético de Monod

Na terceira equação é calculado decaimento no número de microrganismos devido à morte de células vivas. A velocidade de decaimento pode ser formulada como um processo de primeira ordem, na forma:

$$\frac{dC_x}{dt} = -C_x \cdot K_d \quad (5)$$

Nessa expressão, K_d é a constante da velocidade de decaimento ou constante de morte celular. O índice d representa o decaimento da massa bacteriana.

A expressão de Monod pode ser apresentada em função da velocidade de degradação da matéria orgânica como:

$$r_s = \frac{C_x}{Y_{x/s}} \mu_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} = r_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (6)$$

Nessa expressão, r_s é a velocidade de consumo de substrato ($\text{mgDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e $r_{\max}$ é a velocidade máxima de consumo de substrato ($\text{mgDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

O modelo cinético de Monod apresenta certas restrições, como a concentração de substrato e ausência de inibidores. Variações deste modelo cinético podem apresentar melhores resultados para distintas condições de entrada.

4.3.1.2 Modelo cinético de Andrews (1968)

O modelo apresentado por Andrews (1968) considera apenas as reações de consumo de acetato para a produção final de metano. Na velocidade de crescimento das bactérias, o autor incluiu a inibição do crescimento dos microrganismos por excesso de ácido acético não dissociado para prever a instabilidade do processo. Sua proposta de modelo de inibição (Equação 7) (Figura 3) foi baseada no modelo proposto para enzimas por Haldane em 1930.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_{is}}} \quad (7)$$

Na Equação 7, K_{is} é a constante de inibição por excesso de substrato.

Figura 3 - Representação do modelo cinético de Andrews (1968)

Na Figura 3, μ^* é a velocidade máxima de crescimento observada quando há inibição por excesso de substrato e $C_{S,max}$ é a concentração de substrato na qual ocorre a velocidade máxima em uma reação inibida por excesso de substrato.

4.3.2. Modelos cinéticos estruturados

4.3.2.1 Hill e Barth (1977)

Hill e Barth (1977) propuseram um modelo (Figura 4) que considerava as etapas da acidogênese e metanogênese, cada uma com um grupo específico de bactérias, bem como a hidrólise de material orgânico. Da mesma forma que no modelo de Andrews, a inibição pela presença de ácidos foi adicionada à velocidade de crescimento dos microrganismos. A inibição das metanogênicas por amônia não ionizada também foi contemplada no modelo.

Figura 4 - Diagrama do modelo cinético de Hill e Barth (1977)
Fonte: Queen (2006)

4.3.2.2 Mosey (1983)

Mosey propôs um modelo com 5 grupos de bactérias: acidogênico, dois acetogênicos (a partir do propionato e do butirato) e dois metanogênicos (acetoclástico e hidrogenotrófico) (Figura 5). Foi observada uma relação de inibição entre a presença de H_2 e a proporção da formação de ácido acético, butírico e propiônico. O modelo prevê a instabilidade do processo devido à sobrecarga de matéria orgânica, a qual decorre em acúmulo de ácidos orgânicos voláteis. A consequente queda no pH inibe as arqueias metanogênicas e aumenta a pressão parcial de hidrogênio.

Além de considerar um número mais diverso de microrganismos e a influência do pH, a grande contribuição deste modelo foi, de pela primeira vez, contemplar o H_2 como regulador da digestão anaeróbia.

Figura 5 - Diagrama do modelo cinético de Mosey (1983)
 Fonte: Queen (2006)

4.3.2.3 Costello, Greenfield e Lee (1991)

O modelo de Costello, Greenfield e Lee, baseado no modelo de Mosey (1983), considera a glicose como substrato e inclui seis grupos de bactérias: dois acidogênicos (consumidores de glicose e lactato), dois acetogênicos (consumidores de propionato e butirato) e dois metanogênicos (consumidores de H₂ e acetato) (Figura 6). A inovação deste modelo é a inclusão do lactato como substrato e de um grupo de bactérias para a sua degradação em acetato e propionato.

Figura 6 - Diagrama do modelo cinético de Costello, Greenfield e Lee (1991)
 Fonte: Queen (2006)

4.3.2.4 Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993)

Este modelo considera as etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 7). A hidrólise foi avaliada como um processo de primeira ordem, passível de inibição pelo acúmulo de ácidos voláteis. A metanogênese, por sua vez, é passível de inibição por pH e amônia, e a acetogênese por excesso de acetato e pH. Nesse trabalho a amônia figura não apenas como inibidor, mas também como possível regulador do processo.

Figura 7 - Diagrama do modelo cinético de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1993)
 Fonte: Queen (2006)

4.3.2.5 Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999)

O modelo apresentado por Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999) (Figura 8) apresenta a caracterização do substrato complexo em proteínas, lipídios e carboidratos. A partir de processos cinéticos extracelulares e de primeira ordem, proteínas são convertidas a aminoácidos e carboidratos convertidos a formas solúveis, ambos os processos inibidos pela presença de ácidos orgânicos voláteis (ANGELIDAKI; ELLEGAARD; AHRING, 1993).

Oito grupos de bactérias definem os processos biológicos subsequentes: acidogênicas (glicose), lipolíticas (glicerol), acetogênicas (ácidos graxos), acidogênicas (aminoácidos), acetogênicas (propionato); acetogênicas (butirato), acetogênicas (valerato), metanogênicas (acetato).

Figura 8 - Diagrama do modelo de Angelidaki, Ellegaard e Ahring (1999)
Fonte: Queen (2006)

4.3.2.6 ADM1-IWA (2002)

O modelo ADM1 (Figura 9) foi apresentado pela IWA (*International Water Association*) em 2002, com o objetivo de padronizar os modelos de sistemas anaeróbios, promovendo o uso da modelagem e simulação como uma ferramenta para pesquisa, projeto, operação e otimização de processos anaeróbios. São contempladas no modelo: duas etapas extracelulares: desintegração e hidrólise; sete grupos microbianos: bactérias acidogênicas consumidoras de glicose e aminoácidos, bactérias acetogênicas consumidoras de butirato, valerato e propionato, e arqueas metanogênicas consumidoras de hidrogênio e acetato; processos físico-químicos: equilíbrio químicos dos íons e transferência líquido-gás; e funções de inibição por pH, amônia e hidrogênio.

4.4.1. Reator anaeróbio de contato

O reator anaeróbio de contato (*anaerobic contact reactor - ACR*) é principalmente empregado para efluentes com elevadas concentrações de sólidos suspensos. Estudos demonstram que esse reator se trata de uma opção viável para o tratamento de diversos tipos de efluentes industriais, como o efluente de indústrias de alimentos (ŞENTÜRK; İNCE; ENGIN, 2012) e de celulose e papel (CAPELA et al, 2009).

Estes reatores apresentam características semelhantes aos sistemas de lodos ativados, pois seus principais componentes são o tanque de reação (agitado) e o tanque de separação de sólidos (Figura 10). O lodo pode ser separado do efluente tratado em unidades de flotação a vácuo ou decantadores lamelares de alta taxa, de onde é então recirculado para o reator principal. O tempo de detenção hidráulico e o grau de contato entre o substrato afluente e as comunidades microbianas são os principais parâmetros que afetam o desempenho desse reator. Em termos de velocidade de transferência de massa, o ACR é mais vantajoso que os reatores anaeróbios convencionais, como os reatores de manta de lodo, devido sobretudo à agitação do meio (ŞENTÜRK; İNCE; ENGIN, 2010).

Figura 10 - Reator anaeróbio de contato
Fonte: Kato et al (1999)

4.4.2. Reator anaeróbio de manta de lodo

O reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (*up-flow anaerobic sludge blanket – UASB*) é uma tecnologia empregada amplamente no tratamento de efluentes

(MAO et al, 2015). A estrutura do reator basicamente compreende a uma densa manta de lodo localizada no fundo, a qual retém os consórcios microbianos na forma de grânulos ou flocos, seguida de um volume reservado para a sedimentação de sólidos e, no topo, um separador sólido-gás-líquido, que garante que a biomassa não seja carregada para fora do reator (Figura 11). Reatores UASB em escala plena permitem a aplicação de cargas orgânicas volumétricas na faixa de 4-15 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ (MOLETTA, 2005; VAN LIER et al., 2015).

Figura 11 - Reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente
Fonte: Kato et al (1999)

O desempenho dos reatores UASB é diretamente dependente da qualidade dos grânulos de seu lodo, portanto o desafio do emprego desta tecnologia é promover uma rápida e eficiente granulação do mesmo. Os complexos e ainda não totalmente elucidados fenômenos da granulação do lodo, as limitações da aplicação de taxas hidráulicas e orgânicas, a flotação dos grânulos, entre outros, podem inviabilizar a otimização do processo e a obtenção da máxima conversão da matéria orgânica e produção de biogás (DRIESSEN; YSPEERT, 1999).

4.4.3. Reator anaeróbio com recirculação interna

O reator anaeróbio com recirculação interna (*internal recirculation – IC*) trata-se, na realidade, de dois reatores UASB operando em série (Figura 12). Devido ao fato de dispor de dois separadores trifásicos, o reator conta com superior retenção de biomassa, facilitando a atividade microbiana e melhorando a qualidade do efluente final. Tem sido satisfatoriamente empregado no tratamento de efluentes de cervejarias e indústrias de bebidas, indústrias de celulose e papel, destilaria e fermentação, bem como indústria química e petroquímica (MUTOMBO, 2004).

Figura 12 - Reator anaeróbio de recirculação interna
Fonte: Kato et al (1999)

4.4.4. Reator anaeróbio de manta expandida de lodo

O reator anaeróbio de manta expandida de lodo (*expanded granular sludge blanket – EGSB*) (Figura 13) é definido como uma variação do reator UASB e é geralmente empregado quando a produção de biogás é baixa e a mistura devida à velocidade ascensional no reator UASB são insuficientes.

Figura 13 - Reator anaeróbico de manta expandida de lodo
Fonte: Kato et al (1999)

A distinção entre UASB e EGSB reside na aplicação de velocidades ascensionais maiores, que decorrem na expansão parcial da manta de lodo, melhorando o contato entre substrato e biomassa, bem como promovendo o arraste de partículas pequenas e inativas da manta de lodo. O aumento de velocidade é conseguido com o emprego de reatores altos, recirculação do efluente tratado, ou ambos.

4.4.5. Reator anaeróbico de leito fixo

O reator anaeróbico de leito fixo (Figura 14) foi inicialmente desenvolvido para servir de meio suporte ao crescimento da biomassa, assim permitindo que o tempo de retenção celular se tornasse maior que o tempo de detenção hidráulico. Pode ser operado tanto em fluxo ascendente como descendente e recirculação pode ser empregada no tratamento de águas residuárias concentradas. A biomassa nesse tipo de reator apresenta boa adaptabilidade a novas fontes de carbono e variações da carga orgânica aplicada.

Problemas operacionais como a colmatção do meio limitam o desenvolvimento desta tecnologia, dessa forma reatores de leito fixo são mais indicados para o tratamento de efluentes com baixa concentração de sólidos suspensos.

Figura 14 - Reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente
Fonte: Kato et al (1999)

4.4.6. Reator anaeróbio de leito fluidizado

Em reatores anaeróbios de leito fluidizado (Figura 15), o meio para adesão e crescimento dos microrganismos é composto por pequenas partículas inertes, como areia fina ou alumina, mantidas em suspensão por meio do escoamento ascensional em alta velocidade da água residuária a ser tratada. O crescimento de uma fina camada de biofilme sobre o meio suporte, boa adesão da biomassa, agitação e elevada área superficial garantem boa eficiência de transferência de massa nesse reator. Este tipo de reator é eficiente para a digestão de substratos como soro de leite e líquido negro (SWITZENBAUM, 1983).

Figura 15 - Reator anaeróbio de leito fluidizado
Fonte: Kato et al (1999)

4.5. REATORES ANAERÓBIOS COMPARTIMENTADOS

O reator anaeróbio compartimentado, ou reator anaeróbio chicanado, ou ainda reator anaeróbio com compartimentos em série (*anaerobic baffled reactor – ABR*) foi desenvolvido no início da década de 1980 por McCarty e colaboradores na Universidade de Stanford nos Estados Unidos (BÖSKE et al, 2014). Nas duas décadas que sucederam sua criação, o RAC não teve grande popularidade, entretanto nos últimos anos suas vantagens tem se destacado. Os primeiros modelos deste tipo de reator foram construídos com chicanas, em um sistema de tanques em série de fluxo ascendente através da manta de lodo, portanto a denominação reator anaeróbio chicanado é mais apropriado para essa configuração (FANNIN et al., 1981; BACHMANN; BEARD; MCCARTY, 1985) (Figura 16).

Figura 16- Reator anaeróbio compartimentado com chicanas: esquema de funcionamento.
(A) alimentação, (B) biogás e (E) efluente

Os modelos mais modernos deste tipo de reator, para os quais a denominação reator anaeróbio com compartimentos em série é mais apropriada, dispensam o emprego de chicanas e são compostos por câmaras perfeitamente isoladas entre si, cuja comunicação se dá através de tubulação de diâmetro reduzido, garantindo maior velocidade e TDH na comunicação entre compartimentos inferior ao TDH das câmaras (Figura 17) (OLIVEIRA; DUDA; FERNANDES, 2012; JAVAREZ JÚNIOR; PAULA JÚNIOR; GAZZOLA, 2007).

Figura 17 - Reator anaeróbico com compartimentos em série
Fonte: Kato et al (1999)

Os sólidos são mantidos no interior de reatores compartimentados em função da própria configuração dos mesmos. As bactérias crescem lentamente e sedimentam devido às características do escoamento e produção de gás. A parcela mais significativa de sólidos permanece no primeiro compartimento, sendo os demais responsáveis pelo polimento do efluente. Naturalmente ocorrem perdas de sólidos, uma vez que o sistema é desprovido de um sistema de separação trifásico, no entanto as perdas ocorrem com velocidade reduzida (SARATHAI; KOOTTATEP; MOREL, 2010; WANG; HUANG; ZHAO, 2004).

Além de sua capacidade de desenvolver lodo granular, o RAC apresenta inúmeros outros benefícios que o tornam um dos sistemas anaeróbios mais estáveis para o tratamento de águas residuárias (UYANIK; SALLIS; ANDERSON, 2002). Entre as principais vantagens desses reatores estão (BARBER; STUCKEY, 1999):

- Projeto de construção relativamente simples e de custo reduzido, desprovido de partes móveis e de agitação mecânica;
- Custos operacionais baixos;
- Grande volume útil, com problemas de entupimento pouco frequentes;
- Pouca geração de lodo;
- Altos tempos de retenção celular;
- Baixos tempos de residência hidráulica;
- Capacidade de retenção de biomassa sem suportes móveis;

- Não requer separação especial de gás ou lodo;
- Possibilidade de operação intermitente;
- Elevada estabilidade frente a choques de carga orgânica;
- Permite elevados tempos de operação sem que ocorra a perda de lodo por arraste.

Provavelmente a vantagem mais significativa do reator anaeróbio compartimentado é a sua capacidade de separar acidogênese e a metanogênese no sentido longitudinal do reator, permitindo que o mesmo se comporte como um sistema de duas fases (WEILAND; ROZZI, 1991). A operação em duas fases pode aumentar a atividade acidogênica e metanogênica pelo fato das bactérias acidogênicas se acumularem nas primeiras câmaras (COHEN et al., 1980, 1982), e de que diferentes grupos de bactérias podem se desenvolver em meios que apresentarem condições mais favoráveis. As vantagens da operação em duas fases têm sido amplamente estudadas (LIU et al, 2013; FERRAZ JR et al, 2016).

Apesar de oferecer estas vantagens, um problema potencial pode ser encontrado durante o período de partida de um reator compartimentado, resultado das características próximas a de um reator fluxo pistonado apresentadas por esta configuração de reator.

As cargas orgânicas iniciais aplicadas devem ser suficientemente baixas, garantindo desta forma que os microrganismos com baixa velocidade de crescimento, presentes nas primeiras câmaras, não sejam sobrecarregados com cargas orgânicas excessivas, o que provavelmente poderia expor estes a níveis tóxicos de compostos orgânicos e inorgânicos. Adicionalmente, a alimentação excessiva de substrato durante o período de partida de um reator anaeróbio pode levar a um acúmulo de ácidos graxos voláteis e ao decréscimo no valor do pH (UYANIK, SALLIS; ANDERSON, 2002).

Para superar estas dificuldades, têm sido recomendados: a aplicação de baixas cargas orgânicas, a diluição da alimentação e o reciclo do efluente do processo (BARBER;

STUCKEY, 1999). Entretanto, devido a sua configuração compartimentada, essas soluções muitas vezes não são as melhores para propiciar uma boa partida dos reatores. Embora a carga orgânica baixa seja adequada para os compartimentos iniciais, os compartimentos finais estarão acondicionados à condição de limitação de substrato.

Uma solução mais promissora de modo a se atingir uma operação estável no período de partida e nos regimes de choque de carga do RAC, seria a eliminação de condições drásticas nos compartimentos iniciais do reator e garantir quantidade de substrato suficiente para as bactérias anaeróbias presentes nos compartimentos terminais do reator.

Reatores compartimentados são comprovadamente eficientes no tratamento de água residuárias pouco ou medianamente concentradas (Tabela 1), desde que a matéria orgânica esteja presente predominantemente na forma solúvel (FENG et al., 2008). Águas residuárias diluídas inerentemente produzem pequenas forças motrizes para a transferência de massa entre substrato e biomassa, conseqüentemente a atividade microbiana é também reduzida. Como resultado, o tratamento de águas residuárias pouco concentradas favorece a predominância de arqueas metanogênicas como a *Methanosaeta* no interior do reator (POLPRASERT; KEMMADAMRONG; TRAN, 1992). Hassouma e Stuckey (1998) *apud* Barber e Stuckey (1999) mostraram que não houve diferença substancial na população de bactérias acidogênicas ao longo de um reator tratando efluente diluído, indicando que não ocorre seleção das populações em condições de baixas cargas orgânicas.

Aparentemente a retenção de biomassa é favorecida devido à baixa produção de biogás, o que sugere que baixos tempos de detenção hidráulicos podem ser praticados no tratamento deste tipo de efluente. Orozco (1988) observou redução da produção de gás com o aumento do TDH, e isto se deve à carência de substrato para alimentar as últimas câmaras. Por outro lado, uma importante consequência dos baixos tempos de detenção hidráulicos no

tratamento de efluentes diluídos é o aumento da turbulência, o que pode reduzir o valor de K_s aparente (KATO; FIELD; LETTINGA, 1997), melhorando assim a eficiência do tratamento.

Tabela 1 - Tratamento de efluentes pouco concentrados em reatores anaeróbios compartimentados

Tipo de água residuária	TDH (h)	C_{DQO} (mg.L ⁻¹)		Remoção de DQO (%)	COV (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Referência
		Afluente	Efluente			
Águas cinzas	84	438	109	75	0,13	Witthauer e Stuckey (1982)
Águas cinzas	48	492	143	71	0,25	Witthauer e Stuckey (1982)
Águas cinzas	84	445	72	84	0,13	Witthauer e Stuckey (1982)
Sacarose	6,8	473	74	74	1,67	Orozco (1988)
Sacarose	8	473	66	86	1,42	Orozco (1988)
Sacarose	11	441	33	93	0,96	Orozco (1988)
Abatedouro	26,4	730	80	89	0,67	Polprasert, Kemmadamrong e Tran (1992)
Abatedouro	7,2	550	110	80	1,82	Polprasert, Kemmadamrong e Tran (1992)
Abatedouro	2,5	510	130	75	4,73	Polprasert, Kemmadamrong e Tran (1992)
Sintética	6	504	57	89	2,00	Krishna, Kumar e Kumar (2008)
Sintética	8	502	51	90	1,50	Krishna, Kumar e Kumar (2009)

Ao passo em que baixos tempos de detenção hidráulicos são possíveis e mesmo necessários para águas residuárias diluídas, o oposto é observado no tratamento de águas residuárias concentradas (Tabela 2), devido principalmente à elevada mistura promovida pelo gás, que resulta em expansão do leito de lodo, modificando por sua vez toda a dinâmica de transferência de massa (BARBER; STUCKEY, 1999). Como as vazões de operação devem ser baixas, o tratamento de efluentes concentrados em reatores compartimentados muitas vezes pode se tornar inviável.

Tabela 2 - Tratamento de efluentes concentrados em reatores anaeróbios compartimentados

Tipo de água residuária	Melaço	Suinocultura	Destilaria de whisky
C_{DQO} afluente (mg.L ⁻¹)	115,8	58,5	51
TDH (h)	138-636	360	360
Volume do reator (L)	150	15	6,3
Temperatura (°C)	37	35	30
COV (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,3-20	4	2,2-3,46
Remoção de DQO (%)	70-88	62-69	>90
Referência	Boopathy e Tilche (1992)	Boopathy e Silvers (1991)	Boopathy, Larsen e Senior (1988)

Ahamed et al. (2015) avaliou o tratamento de efluente de indústria alimentícia ($17,31 \pm 5,05 \text{ gDQO.L}^{-1}$) em um reator com 4 compartimentos, operado com tempo de detenção hidráulico de 30 dias e carga orgânica variando de 0,5 a $1,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, durante 175 dias. Foi observada uma remoção média de DQO de 85,3%, elevação do pH ao longo do reator e redução da concentração de ácidos voláteis no mesmo sentido. Houve um aumento na concentração de DQO na primeira câmara e os autores concluíram que a hidrólise dos compostos complexos ocorre nessa câmara, nas câmaras seguintes houve redução da concentração de DQO. A maior concentração de ácidos voláteis foi observada na segunda câmara (acetato: $0,926 \text{ g.L}^{-1}$, butirato: $1,352 \text{ g.L}^{-1}$ e propionato: $0,787 \text{ g.L}^{-1}$), segundo os autores isso se deve à quebra das cadeias de ácidos complexos realizada na primeira câmara. Com estas constatações os autores sustentam a hipótese de que houve separação de fases no reator compartimentado, todavia não houve destaque para a remoção de DQO nas últimas câmaras, supostamente metanogênicas e onde a remoção deveria ser acentuada.

De acordo com a cinética microbiana, elevadas concentrações de substrato favorecem a reprodução de bactérias de rápido crescimento, como as acidogênicas, o que pode levar o reator ao colapso, e organismos com elevada constante de saturação (K_s). A produção de metano nesse caso será devido principalmente descarboxilação do acetato pela *Methanosarcina sp.* e arqueas hidrogenotróficas (como *Methanobrevibacter* e *Methanobacterium*). *Methanosarcina sp.* é relatada como a espécie dominante em flocos anaeróbios no tratamento de águas residuárias concentradas (BOOPATHY; TILCHE, 1991).

Recircular o efluente tratado é uma estratégia comumente empregada na operação de reatores anaeróbios que tratam efluentes concentrados como a vinhaça, no entanto, no caso de reatores compartimentados a recirculação tende a reduzir a eficiência do tratamento, uma vez que o reator se aproxima de um sistema de mistura completa (SARATHAI et al., 2010).

Teoricamente, a recirculação deveria ter um efeito negativo na hidrodinâmica de um RAC, uma vez que promove mistura, a qual promove perda de sólidos, rompe microestruturas de bactérias que vivem em relações de simbiose (HENZE; HARREMOËS, 1983) e aumenta a quantidade de espaços mortos (GROBICKI; STUCKEY, 1992; NACHAIYASIT, 1995). Na sua tese, Nachaiyasit (1995) mostrou que os espaços mortos dobraram quando a razão de recirculação foi aumentada de zero para dois em um RAC. O autor também verificou uma repentina perda de sólidos quando a razão foi dobrada.

A mistura causada pela recirculação também tem sido relatada como uma causa para o retorno ao sistema de uma única fase de digestão, portanto os benefícios da separação entre acidogênese e metanogênese são parcialmente perdidos (ZHU et al., 2008). Bachmann, Beard e Mccarty (1985) verificaram que a atividade metanogênica foi mais uniformemente distribuída em todo o reator depois que a recirculação foi empregada, porém ocorreu redução da produção global do reator, pois as arqueas metanogênicas, arrastadas para as primeiras câmaras do reator, encontraram severas condições de concentração de substrato, alta pressão parcial de hidrogênio e baixo pH, tornando-se relativamente inativas. As bactérias acidogênicas arrastadas para as últimas câmaras, por sua vez, sofreram o efeito da escassez de substrato. Nachaiyasit (1995) verificou uma queda na produção de gás no reator quando a razão de recirculação foi aumentada.

Chynoweth, Srivastha e Conrad (1980), por sua vez, observaram um efeito positivo causado pela recirculação de 20% do efluente, quando a produção de metano aumentou aproximadamente 30%. A adição de recirculação também aliviou os problemas de baixo pH causado pelos altos níveis de ácidos voláteis (BACHMANN; BEARD; MCCARTY, 1983). Outro benefício da recirculação é a diluição de tóxicos e redução da inibição pelo substrato (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Pirsaheb et al. (2015) empregou taxas de recirculações entre 22 e 140 para avaliar o tratamento de efluente de indústria de fermento biológico em reatores compartimentados. Foi observado que com elevados tempos de detenção hidráulicos, o aumento da recirculação reduz a eficiência do tratamento. Ao contrário, para TDH inferiores a 4 dias, o aumento de recirculação foi benéfico.

Os benefícios da recirculação em reatores compartimentados são incertos, e ultimamente seu uso irá depender do tipo de água residuária a ser tratada. Se os problemas devido ao pH são relevantes, a água residuária contém altos níveis de materiais tóxicos ou altas cargas orgânicas, a recirculação será benéfica. No entanto, as desvantagens da recirculação mostram que ela deve ser empregada com cautela, e apenas quando absolutamente necessária.

4.5.1. Modelagem matemática de reatores anaeróbios compartimentados

Os avanços na modelagem matemática de reatores podem contribuir notavelmente na compreensão dos mecanismos da digestão anaeróbia em reatores, beneficiando o projeto e operação dos mesmos. Entretanto, devido à estrutura compartimentada e separação de fases em RAC, poucos modelos tem sido desenvolvidos para simular seu desempenho (ZHU et al., 2015).

Bachmann, Beard e Mccarty (1983) e Bachmann, Beard e Mccarty (1985) modelaram um RAC como um reator de leito fixo para prever a remoção de DQO. O modelo podia prever a remoção de DQO a baixas cargas orgânicas, mas subestimava a remoção de DQO em elevadas cargas devido a uma simplificação acerca da constante de difusão (BARBER; STUCKEY, 1999).

Combinando a retenção de biomassa com o modelo cinético de Monod (1950), Skiadas, Gavala e Lyberatos (2000) construíram um modelo para prever o desempenho de um reator anaeróbio compartimentado periódico (RACP), que se trata de um reator com

alimentação intermitente desenvolvido em 1998 (SKIADAS; LYBERATOS, 1998). Entretanto, o modelo previa uma produção de metano inferior à obtida experimentalmente, devido à produção de metano pelas arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, as quais não foram contempladas no modelo.

Stamatelatou et al. (2003) obtiveram um modelo para avaliar a digestão anaeróbia em um RACP alimentado com glicose. A biomassa foi dividida em acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas, e a inibição devido acúmulo de ácidos voláteis foi considerada. Todavia, a transferência de massa entre líquido e gás não foi contemplada.

Os trabalhos de Romli et al. (1995), Ramsay (1997) e Batstone et al. (2002) se complementam e apresentam as constantes cinéticas necessárias para a modelagem de reatores anaeróbios compartimentados de acordo com o modelo ADM1 (Tabela 3). Ressalta-se, entretanto, que constantes cinéticas são características inerentes ao binômio substrato-biomassa. Embora os valores apresentados pelos autores supracitados possam ser empregados como um bom ponto de partida para o modelo, cada associação entre substrato e biomassa apresenta suas próprias características e, portanto, as constantes cinéticas lhe são particulares.

Shi et al. (2016) empregaram o modelo ADM1 para prever a dinâmica do acúmulo de ácidos e variação de pH de acordo com alteração no tempo de residência em um reator com 4 compartimentos. Com seu modelo, os autores previram o aumento da acidogênese nas 3 primeiras câmaras do reator, mas nenhum aumento considerável na concentração de ácidos voláteis no efluente do reator, situação observada comumente em reatores compartimentados.

Li et al. (2016) também empregaram o modelo ADM1 para avaliar a concentração de ácidos voláteis, remoção de DQO e produção de biogás em um reator anaeróbio compartimentado com 4 câmaras. Os resultados do modelo tiveram boa aderência aos

resultados experimentais de um reator quando o tempo de residência foi reduzido de 2 para 1 dia, em termos de acúmulo de ácidos voláteis, remoção de DQO e produção de biogás.

Conforme nota-se, há algumas tentativas de descrever os reatores compartimentados segundo modelos matemáticos com maior ou menor complexidade. Comum aos modelos estruturados supracitados é o considerável investimento matemático na descrição das etapas da digestão, pelo contrário, inferior atenção é dada à singularidade da interação entre um determinado substrato e biomassa ativa, bem como aos fenômenos de transferência de massa.

Tabela 3 - Constantes cinéticas necessárias para a modelagem de reatores anaeróbios compartimentados de acordo com o modelo ADM1

Parâmetro	Definição	Unidade	Valor	Fonte
f_{cb}	Fração de carboidratos	mgDQO. mgDQO ⁻¹	0,2	Batstone et al. (2002)
Y_{su}	Rendimento das bactérias consumidoras de açúcar	mgDQO. mgDQO ⁻¹	0,1	Romli et al. (1995)
Y_{bu}	Rendimento das bactérias consumidoras de butirato	mgDQO. mgDQO ⁻¹	0,066	Romli et al. (1995)
Y_{pro}	Rendimento das bactérias consumidoras de propionato	mgDQO. mgDQO ⁻¹	0,055	Romli et al. (1995)
Y_{ac}	Rendimento das bactérias consumidoras de acetato	mgDQO. mgDQO ⁻¹	0,048	Romli et al. (1995)
Y_{H_2}	Rendimento das bactérias consumidoras de H ₂	mgDQO. mgDQO ⁻¹	0,06	Batstone et al. (2002)
K_{dis}	Constante de desintegração	d ⁻¹	0,4	Biemarcki et al. (2013)
k_{hid}	Constante cinética de hidrólise	d ⁻¹	0,25	Biemarcki et al. (2013)
$k_{m,su}$	Velocidade máxima de consumo de substrato para as bactérias consumidoras de açúcar	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹	30	Batstone et al. (2002)
$K_{s,su}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de açúcar	mgDQO.L ⁻¹	0,5	Batstone et al. (2002)
$k_{m,bu}$	Velocidade máxima para as bactérias consumidoras de butirato	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹	41	Romli et al. (1995)
$K_{s,bu}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de butirato	mgDQO.L ⁻¹	0,28	Romli et al. (1995)
$k_{m,pro}$	Velocidade máxima de consumo de substrato para as bactérias consumidoras de propionato	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹	15	Romli et al. (1995)
$K_{s,pro}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de propionato	mgDQO.L ⁻¹	0,373	Romli et al. (1995)
$k_{m,ac}$	Velocidade máxima para as bactérias consumidoras de acetato	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹	9,4	Romli et al. (1995)
$K_{s,ac}$	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de acetato	mgDQO.L ⁻¹	0,384	Romli et al. (1995)
k_{m,H_2}	Velocidade máxima de consumo de substrato para as bactérias consumidoras de H ₂	mgDQO. mgDQO ⁻¹ .d ⁻¹	35	Batstone et al. (2002)
K_{s,H_2}	Constante de saturação para as bactérias consumidoras de H ₂	mgDQO.L ⁻¹	0,000025	Batstone et al. (2002)
$K_{dec,su}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de açúcar	d ⁻¹	0,02	Batstone et al. (2002)
$K_{dec,bu}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de butirato	d ⁻¹	0,03	Romli et al. (1995)
$K_{dec,pro}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de propionato	d ⁻¹	0,01	Romli et al. (1995)
$K_{dec,ac}$	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de acetato	d ⁻¹	0,02	Romli et al. (1995)
K_{dec,H_2}	Velocidade de decaimento das bactérias consumidoras de H ₂	d ⁻¹	0,02	Batstone et al. (2002)

4.6. A VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A vinhaça é um subproduto da produção de etanol a partir de culturas de açúcar como beterraba e cana-de-açúcar, culturas de amido como milho, trigo, arroz e mandioca, e material celulósico como o bagaço da cana-de-açúcar e resíduos de madeira. Trata-se de um composto normalmente ácido (pH: 3,5 a 5), com coloração escura, composto basicamente de água (93%) e sólidos orgânicos e inorgânicos (7%) (LAIME et al., 2011). Apresenta elevada concentração de matéria orgânica (20 a 150 gDQO.L⁻¹), apreciável concentração de micro e macro nutrientes, além de um odor característico (FUESS; GARCIA, 2014). Em relação aos micronutrientes, o ferro aparece em maior concentração, seguido de manganês, cobre e zinco em pequenas concentrações (SILVA; ORLANDO FILHO, 1981; ROSSETTO, 1987). Outra importante característica da vinhaça da cana-de-açúcar é a presença de metais pesados e de poluentes orgânicos como clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno. Estas características podem impor caráter inibidor em sistemas de tratamento de efluentes líquidos por processos biológicos (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000). Apesar de ser um efluente industrial fortemente poluidor, estas características, em especial as elevadas concentrações de potássio, conferem à vinhaça alto valor fertilizante (FUESS; GARCIA, 2014).

As características físico-químicas da vinhaça de cana-de-açúcar são heterogêneas e estão intrinsecamente relacionadas com: tipo e origem de matéria prima utilizada; preparo do mosto, dependente do tipo de indústria, açúcar e álcool (melaço), destilaria autônoma (caldo) ou misto (melaço e caldo); método de fermentação; eficiência do processamento; insumos adicionados como produtos químicos, ácidos, antibióticos e nutrientes à base de nitrogênio e fósforo, qualidade da água utilizada e sistema de trabalho, e influência dos operadores (ROSSETTO, 1987; RIBAS, 2006; LELIS NETO, 2008). Vinhaças mais concentradas são geradas na produção de álcool a partir do melaço ou da mistura de melaço e

caldo em usinas de açúcar e álcool. A vinhaça gerada em destilarias autônomas apresenta concentrações mais reduzidas de matéria orgânica, potássio, cálcio e magnésio.

A Tabela 4 apresenta dados de caracterização da vinhaça gerada na produção de álcool proveniente dos tipos de mosto de cana-de-açúcar reunidos ou apresentados por vários autores.

Tabela 4 - Características da vinhaça resultante de mostos de melaço, caldo de cana e misto

Característica	Composição do mosto		
	Melaço	Caldo	Misto
pH	3,0 – 5,4	3,5 – 4,6	3,9 – 4,6
DQO (g.L ⁻¹)	65 – 130	15 – 33	31,5 – 45
DBO (g.L ⁻¹ /)	25 – 60	6 – 16,5	19,8
N-total (mg.L ⁻¹)	450 – 4200	150 – 1190	370 – 710
P-total (mg.L ⁻¹)	70 – 1200	10 – 2100	100 – 382
Ca (mg.L ⁻¹)	450 – 5180	130 – 1540	1330 – 4570
Mg (mg.L ⁻¹)	420 – 1520	200 – 490	580 – 700
K-total (mg.L ⁻¹)	3740 – 12000	400 – 2100	420 – 4600
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	2000 – 6400	600 – 760	300 – 3730
Sólidos totais (g.L ⁻¹)	30 – 100	23,7	52,7
Sólidos suspensos (g.L ⁻¹)	0,35		
Sólidos dissolvidos (g.L ⁻¹)	80		
Temperatura (°C)	80 – 100	80 – 100	80 – 100

Fonte: adaptado de Bócoli (2015)

Em 1975, o governo brasileiro criou o Programa Nacional Pró Álcool, durante a crise do petróleo, como uma alternativa aos derivados do petróleo, em uma tentativa de atender o mercado interno e externo. Uma vez que houve considerável expansão da indústria sucroalcooleira, as refinarias passaram a figurar como personagem importante no contexto da poluição ambiental, pois a princípio consideráveis volumes de vinhaça eram simplesmente lançados nos corpos d'água e em média, 10 a 15 L de vinhaça são gerados durante a produção de 1 L de etanol, dependendo dos equipamentos empregados (CORTEZ et al., 1992).

Neste sentido, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o propósito de encontrar usos e tratamentos adequados para esse resíduo. Algumas das alternativas avaliadas são: reciclo da vinhaça na etapa da fermentação para produção de etanol, fertirrigação,

concentração por evaporação, produção de levedura produção de energia, e alimentação de gado e aves (ROBERTIELLO, 1982).

No Brasil, o principal destino da vinhaça é a fertirrigação, enquanto soluções como incineração, alimentação de animais e produção de leveduras ainda estão em fase de aperfeiçoamento (LAIME et al., 2011). Contudo, a disposição inadequada da vinhaça nas lavouras, devido à aplicação de superdosagens e à falta de critérios técnicos no dimensionamento dos sistemas de reúso, tende a comprometer a capacidade produtiva dos solos, a produtividade da lavoura e até mesmo a qualidade dos corpos d'água do entorno (BNDES; CGEE, 2008).

Uma alternativa que tem sido cada vez mais explorada na indústria do etanol é a digestão anaeróbia da matéria orgânica presente na vinhaça, pois se trata de uma opção viável para redução da carga orgânica e para o aproveitamento do seu potencial energético. A digestão anaeróbia reduz a carga poluidora desse resíduo, sem perda do potencial de fertilização, bem como biogás, um combustível gasoso com elevado conteúdo energético. Outras vantagens significativas desta tecnologia são o pequeno consumo de energia elétrica e baixa produção de lodo.

A vinhaça em condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento da metanogênese é um substrato muito promissor para a produção de metano e energia elétrica. De acordo com van Haandel (2005), reatores tratando vinhaça em escala real com carga orgânica aplicada de $20 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ apresentaram 80% de eficiência de remoção. Para uma eficiência de conversão em energia elétrica de 35 a 40% é esperada a geração de cerca de 500kWh.m^{-3} . O biogás pode ser usado para operar turbinas a gás combinadas com geradores elétricos, substituir parte do combustível usado na agroindústria, no aquecimento de boilers para gerar vapor, etc (SZYMANSKI; BALBINOT; SCHIRMER, 2010).

Na literatura científica são encontrados vários estudos da degradação anaeróbia mesofílica da vinhaça utilizando reatores anaeróbios com diferentes configurações em escala de laboratório e piloto (Tabela 5).

A eficiência da degradação anaeróbia da vinhaça está profundamente associada aos aspectos ambientais encontrados nos reatores devido às características físico-químicas desfavoráveis ao desenvolvimento das populações metanogênicas.

A formação microbiana do metano pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura de 0 a 90°C. Entretanto, existem duas faixas de temperatura ótimas para a produção desse gás, a mesofílica (30 a 35°C) e a termofílica (50 a 55°C). Ribas (2006) em um estudo comparativo da digestão anaeróbia da vinhaça na faixa mesofílica e na termofílica, indicou melhor desempenho do reator na faixa mesofílica. Como a temperatura da vinhaça atinge valores superiores a 80°C ao sair da coluna de destilação, deve ser adotado sistema de redução de temperatura anteriormente à vinhaça ser submetida à digestão anaeróbia mesofílica.

Alcalinidade, ácidos voláteis e pH estão relacionados entre si e influenciam igualmente a digestão anaeróbia. Valores de pH inferiores a 5,4 e a forte tendência a acidificação devido aos carboidratos remanescentes indicam que o sucesso da digestão anaeróbia da vinhaça está associado a um controle eficiente de pH e de alcalinidade. O tamponamento do meio na degradação anaeróbia da vinhaça é um importante fator para adequar o pH e neutralizar os ácidos formados no processo.

Embora a digestão anaeróbia gere alcalinidade na conversão de ácidos voláteis intermediários com geração de cátion como produto final (bicarbonato de sódio ou bicarbonato da amônia), a adição de álcali é extremamente recomendada para a digestão anaeróbia com alta taxa de carboidratos (CHERNICHARO, 1997). Os produtos químicos utilizados para controle do pH que fornecem alcalinidade a bicarbonato diretamente podem

ser NaOH (soda cáustica), NaHCO_3 (bicarbonato de sódio) e NH_4HCO_3 (bicarbonato de amônio) e os que reagem com gás carbônico para produzir alcalinidade bicarbonato são CaO (óxido de cálcio), Ca(OH)_2 (cal hidratada) e NH_3 (amônia). No entanto, a recirculação contribui para o retorno da alcalinidade ao reator, o tamponamento do sistema e a redução da utilização de compostos alcalinizantes, reduzindo o custo operacional da degradação anaeróbia de vinhaça em sistemas de alta taxa. Segundo van Haandel (2005), é possível aumentar o pH por stripping de CO_2 na mistura da vinhaça (elevada concentração de ácidos voláteis) com o efluente do reator rico em bicarbonato anteriormente a alimentação do reator anaeróbio.

A disponibilidade dos macronutrientes nitrogênio, fósforo e enxofre devem estar em concentrações teóricas mínimas apresentadas pela relação 350DQO:7N:1P:1S. A concentração de $\text{NH}_4\text{-N}$ deve ser mantida em excesso para prevenir a redução da atividade da biomassa (SPEECE, 1996). Entretanto, concentrações elevadas de nitrogênio e enxofre na digestão anaeróbia da vinhaça são questões importantes caso as concentrações atinjam valores tóxicos com prejuízo à metanogênese. As concentrações de amônia livre acima de 150 mg.L^{-1} são tóxicas as bactérias e o limite máximo de segurança para o íon amônio é de 3000 mg.L^{-1} (CHERNICHARO, 1997).

A toxicidade a sais inorgânicos pela população metanogênica está normalmente associada ao cátion do sal. Cálcio, magnésio e potássio são os íons em maiores concentrações na vinhaça e as concentrações fortemente inibidoras da metanogênese é de 8000, 3000 e 12000 mg.L^{-1} , respectivamente (CHERNICHARO, 1997).

Compostos fenólicos também podem inibir a digestão anaeróbia da vinhaça (JIMENEZ; BORJA; MARTÍN, 2003). A toxicidade a compostos fenólicos e sulfurosos oxidados tem sido uma das principais limitações para a abrangência da utilização da digestão anaeróbia a determinados efluentes líquidos industriais (DAMIANOVIC; FORESTI, 2009;

DAMIANOVIC et al., 2009), entretanto estudos de toxicidade ao conteúdo da vinhaça devem ser avaliados de maneira específica.

A aplicação da biodigestão no tratamento de efluentes de alta carga é diretamente associada ao desenvolvimento dos reatores de manta de lodo, considerando vantagens como sua simplicidade construtiva e operacional e reduzida perda de biomassa, mesmo com a ausência de meio suporte (JHUNG; CHOI, 1995; SEGHEZZO et al., 1998; RAJESHWARI et al., 2000).

O principal desafio na operação de reatores UASB está associado à granulação da biomassa. Elevadas concentrações de sólidos suspensos e/ou elevada salinidade nas águas residuárias são fatores que prejudicam severamente esse processo (WIEGANT; CLAASSEN; LETTINGA, 1985; JHUNG; CHOI, 1995; SYUTSUBO; HARADA; OHASHI, 1998; VAN LIER et al., 2015), limitando a aplicação de elevadas COV, uma vez que favorece a lavagem da biomassa suspensa (não granulada). A aplicação de águas residuárias concentradas também prejudica o processo de granulação, tendo em vista que a aplicação de elevados TDH reduz a pressão hidráulica seletiva no interior do reator, não havendo o estímulo necessário para granulação do lodo (VAN LIER et al., 2015). Particularmente no caso da vinhaça, as três características composicionais supracitadas são observadas, o que dificulta a operação de reatores UASB, prejudicando seu desempenho.

Na Tabela 6 são apresentados estudos acerca do emprego de reatores de manta de lodo no tratamento de vinhaça, que buscaram investigar métodos de operação destes reatores, mesmo sob as condições adversas impostas pela vinhaça. Embora, conforme apresentado, haja um arcabouço de conhecimento consolidado sobre a matéria, a literatura científica ainda carece de estudos exploratórios antes que a tecnologia possa ser aplicada em larga escala.

Uma das limitações da aplicação de reatores de manta de lodo para o aproveitamento do potencial energético da vinhaça está relacionada principalmente às

dificuldades no processo de partida (adaptação da biomassa ao efluente a ser tratado) e à manutenção da biomassa ativa no reator. Estes fatores são agravados pela elevada concentração de matéria orgânica aplicada ao reator, presença de compostos tóxicos, necessidade de adaptação da biomassa aos subprodutos da digestão anaeróbia e pela intensa produção de biogás.

Tabela 5 – Estudos da digestão anaeróbia da vinhaça proveniente de usina de açúcar e álcool a partir de várias matérias primas

Estudo	Tipo de reator	Parâmetros operacionais	Resultados	Referência
Tratamento anaeróbio de vinhaça da produção de álcool de beterraba	Filtro anaeróbio de 16 L e 500 L	DQO = 45.000 a 50.000 mg.L ⁻¹ COV = 30 a 50 kgSV.m ⁻³ .d ⁻¹ TDH = 1,6 a 1,1 d	Remoção de DQO = 42-47% 62% de metano nos gases	Braun e Huss (1982)
Tratamento anaeróbio de vinhaça de destilaria de açúcar de beterraba	Reator de leito fluidificado de 1,5 L	DQO = 27.000 mg.L ⁻¹ COV = 1,7 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	Remoção de DQO = 93% 80% de metano no biogás Produção específica de metano = 360mL CH ₄ .gDQOremovida ⁻¹	Polanco et al. (2001)
Aprimoramento na produção de biogás na digestão anaeróbia de vinhaça de destilação de vinho	Reator de filme fixo de 60 mL com imobilização de microrganismos em polímero sintético	DQO = 62.000 mg.L ⁻¹ COV = 6,1 – 12,2 – 20,3 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 10 – 5 – 3 d DQO = 20.400 mg.L ⁻¹ COV = 2,04 – 4,1 – 6,8 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 10 – 5 – 3 d	De 80 a 90% de remoção de DQO foram obtidos com aplicação de 2,04 a 12,2 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ e TDH de 3 a 10 d. O rendimento de metano atingiu de 0,30 a 0,33 kgCH ₄ .kgDQOremovida ⁻¹	Lalov, Krysteva e Phelouzat (2001)
Tratamento anaeróbio da vinhaça proveniente de fermentação alcoólica da beterraba	Reator com biomassa em suspensão de 1L	DQO = 80.000 mg.L ⁻¹ COV = 1,5 a 7,5 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 53,5 a 10,6 d	Remoção de DQO = 93,7 a 68,5%	Jimenez, Borja e Martín (2003)
Influência da COV na degradação da vinhaça proveniente da produção de álcool de cana-de-açúcar	Reator de leito fluidificado de 5,9 L e 1,65 L	DQO = 63.000 mg.L ⁻¹ COV = 3 a 20 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 11 h	Remoção de DQO superior a 80% COV com melhores resultados = 5 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	Fernandez et al. (2008)
Tratamento anaeróbio da vinhaça proveniente da produção de tequila	Reator anaeróbio semi contínuo de 1 L	DQO = 60.000 mg.L ⁻¹	Produção ótima de metano em pH de 6,5, TDH = 5d e temperatura de 35°C.	Escalante et al. (2009)

Tabela 6 - Estudos da digestão anaeróbia da vinhaça proveniente de usina de açúcar e álcool a partir de várias matérias primas em reatores UASB

Características da vinhaça	Volume do reator	Condições operacionais	Desempenho do sistema	Referência
Melaço de cana-de-açúcar DQO = 42,4 – 53,6 g.L ⁻¹	120 L	T = 40°C COV = 11,2-23,3 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 4-2 d	Eficiência de remoção de DQO = 68,6 – 72,2% Rendimento de metano = 0,19-0,24 m ³ .kgDQO ⁻¹	Sanchez Riera, Cordoba e Sineriz (1985)
Caldo de cana-de-açúcar DQO = 33 g.L ⁻¹ DBO = 16,5 g.L ⁻¹	11 m ³	COV = 18,3 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 20 h	Eficiência de remoção de DQO = 76% Rendimento de metano = 0,19-0,28 m ³ .kgDQO ⁻¹	Costa et al (1986)
Caldo de cana-de-açúcar DQO = 31,3 g.L ⁻¹ DBO = 17,1 g.L ⁻¹	11 m ³	T = 28-33°C COV = 6,4 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 4,9 d	Eficiência de remoção de DQO = 88,5% Eficiência de remoção de DBO = 94,6% Rendimento de metano = 0,22 m ³ .kgDQO ⁻¹	Craveiro, Soares e Schmidell (1986)
Melaço de cana-de-açúcar DQO = 0,4 – 2,6 g.L ⁻¹	5,8 L	T = 38-40°C COV = 5-20 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 3,8 d	Eficiência de remoção de DQO = 65%	Rintala (1991)
Melaço de cana-de-açúcar DQO = 0,2 – 3,8 g.L ⁻¹	5,8 L	T = 55°C COV = 2-20 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 3,8 d	Eficiência de remoção de DQO = 20%	Rintala (1991)
Caldo + melaço de cana-de-açúcar DQO = 31,5 g.L ⁻¹	75 m ³	T = 55-75°C COV = 26,5 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 2 d	Eficiência de remoção de DQO = 71,7% Rendimento de metano = 0,22 m ³ .kgDQO ⁻¹	Souza, Fuzaro e Polegato (1992)
Melaço de beterraba DQO = 43,2 g.L ⁻¹ DBO = 35 g.L ⁻¹	2.000 m ³	T = 55-75°C COV = 6,57 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 10,5 d	Eficiência de remoção de DQO = 86% Eficiência de remoção de DBO = 88% Rendimento de metano = 0,34 m ³ .kgDQO ⁻¹	Vlissidis e Zouboulis (1993)
Melaço de cana-de-açúcar DQO = 100 g.L ⁻¹ DBO = 39 g.L ⁻¹	42,5 L	COV = 10 mgDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 10 d	Eficiência de remoção de DQO = 67% Eficiência de remoção de DBO = 87%	Driessen, Tielbaard e Vereijken (1994)
Vinhaça de cana-de-açúcar DQO = 3,7-3,8 g.L ⁻¹	16,5 L	COV = 2,3-7,1 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 1,6-1,1 d	Eficiência de remoção de DQO = 78,8%	Gonzales et al (1998)
Vinhaça de cana-de-açúcar DQO = 1,071-20,748 g.L ⁻¹	20 L	COV = 0,53-4,5 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ Recirculação = 5,55	Eficiência de remoção de DQO = 86-96%	Brown et al (2011)
Melaço de cana-de-açúcar DQO = 121g.L ⁻¹	3 L	T = 30°C COV = 7,27-22,16 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 1,5-6 d	Eficiência de remoção de DQO = 69% Rendimento de metano = 0,26 m ³ .kgDQO ⁻¹	España-Gamboa et al. (2012)
Caldo + melaço de cana-de-açúcar DQO = 35,2 g.L ⁻¹	10 L	T = 55°C COV = 15-25 gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ TDH = 2,3-1,4 d	Eficiência de remoção de DQO = 50,2-60,7% Rendimento de metano = 0,18-0,23 m ³ .kgDQO ⁻¹	Ferraz Jr. et al. (2016)

4.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora haja conhecimento consolidado acerca do processamento anaeróbio da vinhaça de cana-de-açúcar, comprovando sua viabilidade técnica e econômica, ainda são necessários estudos que otimizem o processo, garantindo maior estabilidade aos reatores, maior eficiência de remoção de matéria orgânica, maior produção de biogás e operação em taxas mais elevadas.

Os reatores de manta de lodo são amplamente empregados no tratamento de efluentes, sua versatilidade e a prática adquirida em sua operação os tornam atraentes sempre que se remonta ao uso de reatores anaeróbios, mesmo havendo diversas opções de reatores sugeridas pela literatura. Todavia, a digestão de efluentes concentrados em reatores que empregam biomassa autoimobilizada não é um processo completamente elucidado e, portanto, controlado.

O reciclo do efluente tratado é uma estratégia comum para aliviar a pressão sobre os reatores de manta de lodo alimentados com efluentes concentrados. No entanto, para o reator anaeróbio compartimentado, um tipo específico de reator com biomassa autoimobilizada, os efeitos da recirculação são incertos. Se por um lado o emprego de biomassa autoimobilizada sugere a diluição do substrato, por outro a separação de fases esperada para o reator não recomenda essa prática. Desta forma, se faz necessário esclarecer os efeitos da recirculação do efluente em reatores compartimentados. A compreensão acerca da consequência e relevância da diluição do substrato neste tipo de reator tem expansão sobre todos os tipos de reatores com biomassa autoimobilizada.

5. METODOLOGIA

O desenvolvimento desta pesquisa compreendeu a duas etapas, sendo a primeira etapa essencialmente experimental, e a segunda compreendeu a obtenção do modelo do reator operado e análise das respostas do modelo frente a perturbações (Figura 18).

Foi realizada a partida, operação e monitoramento de um reator compartimentado sem aplicação de recirculação do efluente tratado, com incrementos de COV, uma vez que o comportamento do reator com vinhaça de cana-de-açúcar era desconhecido. Após atingir determinada COV, a mesma foi mantida, para que o RAC operasse com a menor variação possível (estado pseudo-estacionário), garantindo a adaptação da biomassa ao substrato.

Figura 18 - Etapas realizadas na pesquisa

Com o reator operando em estado pseudo-estacionário, foram tomadas amostras de lodo e realizados ensaios para determinação dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa. Com esses parâmetros foi possível descrever o reator segundo um modelo matemático, por meio do qual foi avaliada a eficiência de remoção de DQO do reator, frente à aplicação de

diferentes taxas de recirculação do efluente tratado. Com as respostas do modelo matemático, a hipótese desta pesquisa foi avaliada e o objetivo geral alcançado.

5.1. MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esta seção descreve as configurações experimentais para caracterizar o comportamento do reator e a determinação dos parâmetros do reator a serem utilizados no desenvolvimento do modelo matemático.

5.1.1. Configuração do reator, água residuária e inóculo

Para a adaptação da biomassa à vinhaça de cana-de-açúcar e avaliação da eficiência de conversão do sistema, foi construído em PVC um reator anaeróbio compartimentado, em escala de bancada, constituído de quatro compartimentos em série (C1, C2, C3 e C4). Na Figura 19 é apresentado o reator construído e o esquema básico do sistema de tratamento. Cada câmara tinha uma altura de 650 mm e um diâmetro de 100 mm, conduzindo a um volume de reação global de 20 L. Este mesmo reator foi utilizado simultaneamente por Conceição (2017) em sua pesquisa de doutorado. Em sua tese, Conceição (2017) chama este reator de reator anaeróbio serial (RAS) dada a disposição das câmaras em série.

Utilizou-se uma bomba peristáltica ProMinent Dosiertechnik[®], modelo D-69123 Heidelberg, com temporizador acoplado, na alimentação do RAC, de modo que a vinhaça de cana-de-açúcar ($18,0 \pm 1,4$ gDQO.L⁻¹ e $1,5 \pm 0,8$ gSS.L⁻¹) foi continuamente alimentada ao sistema por 273 dias em condições mesofílicas de temperatura ($21,6 \pm 2,1$ °C). O pH da vinhaça foi ajustado pela adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) a uma razão de 0,5: 1 (HCO₃:DQO), estabelecendo assim um valor inferior ao recomendado por Döll e Foresti (2010). Esta dosagem foi utilizada em uma tentativa de proporcionar condições adequadas de

alcalinidade para ambas as comunidades microbianas acidogênicas e metanogênicas ao longo do reator.

(A)

(B)

Figura 19 - Reator anaeróbio compartimentado (A) reator construído, (B) projeto do reator

O inóculo utilizado neste estudo foi obtido a partir de um reator UASB em escala real que trata águas residuais de abatedouro de aves. O RAC foi inoculado com lodo a uma concentração de $50,27 \text{ gSSV.L}^{-1}$. O reator foi então preenchido com água da torneira até ao volume operacional e o tempo de residência inicial foi ajustado para 40 dias ($\text{COV} = 0,5 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), sem recirculação do efluente. A COV foi gradativamente aumentada durante todo o experimento por meio da alteração do tempo de detenção hidráulico (Figura 20).

Figura 20 - Evolução do TDH ao longo da operação do reator

5.1.2. Métodos analíticos

O desempenho do RAC foi avaliado por meio do monitoramento da DQO total e dissolvida, DBO, pH, sólidos (totais, suspensos e dissolvidos), alcalinidade parcial (AP) (alcalinidade devido à presença de íons carbonato) e alcalinidade intermediária (AI) (alcalinidade devido à presença de ácidos orgânicos voláteis em sua forma iônica), ácidos voláteis (AV) por titulação e cromatografia, carboidratos e metais, tanto para a vinhaça bruta

como para o efluente de cada câmara do reator. Os métodos de análise de cada parâmetro são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Métodos de análise dos parâmetros de monitoramento do reator

Parâmetro		Método
Sólidos (totais, suspensos e dissolvidos)		APHA/AWWA/WEF (2005)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)		APHA/AWWA/WEF (2005)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)		APHA/AWWA/WEF (2005)
pH		APHA/AWWA/WEF (2005)
Metais		APHA/AWWA/WEF (2005)
Alcalinidade		RIPLEY et al. (1986)
Ácidos voláteis	Titulação	Dilallo e Albertson (1961)
	Cromatografia	Adorno, Hirasawa e Varesche (2014)
Carboidratos		Dubois et al (1956)

Ao final do período de operação, o lodo foi retirado de cada câmara e o diâmetro dos grânulos foi medido de acordo com o método proposto por Del Nery et al. (2008). As medições consistiram em tomar 10 mL de amostras de lodo, separando os grânulos dos materiais particulados por sedimentação, capturando imagens dos grânulos e medindo suas dimensões computacionalmente. Neste trabalho as imagens foram capturadas por um scanner HP (Scanjet 3770) e analisadas com o software Image-Pro Plus (versão 6.0).

5.1.3. Ensaio hidrodinâmico

A metodologia do ensaio hidrodinâmico consistiu em instalar, na saída do reator ainda não inoculado, um vertedor com uma sonda de condutividade elétrica (Vernier COM-BTA), acoplada a uma interface USB Go!Link (Vernier Software & Technology), conectada a um computador. A aquisição de dados foi realizada pelo software Logger Lite 1.6.1 (Vernier Software & Technology), gerando curvas de concentração de traçador na saída do reator ao longo do tempo, chamada curva C.

Este procedimento foi realizado para o reator sem recirculação, com uma vazão de $1,64 \text{ L.h}^{-1}$ (TDH = 12,2 h), e para as taxas de recirculação de 1, 2, 3 e 4. Empregou-se NaCl como traçador, o qual foi aplicado ao reator na forma de estímulo degrau (10 g.L^{-1}).

A curva C é uma ferramenta útil para se avaliar qualitativamente o comportamento hidráulico de um reator, no entanto, lançando-se mão de operações de cálculo (Apêndice A), foi possível obter informações quantitativas que mensuram a hidráulica do reator, como as curvas de distribuição do tempo de detenção hidráulico (curva E), o tempo de detenção hidráulico real (θ_h) e o modelo do escoamento (tendendo a mistura perfeita ou pistonado).

5.1.4. Experimentos para determinação dos parâmetros de projeto do reator

Os parâmetros do reator foram obtidos para sua posterior utilização no modelo matemático do sistema, incluindo a difusividade da vinhaça nos grânulos e os parâmetros cinéticos intrínsecos de consumo do substrato. As determinações foram realizadas em ensaios em batelada utilizando mesa rotativa (Modelo 430/RDBP, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, SP, Brasil) em condições mesofílicas (25°C).

A determinação da velocidade mínima de rotação da mesa (R_{min}) para eliminar a resistência externa à transferência de massa precede os ensaios cinéticos e de difusividade.

5.1.4.1 Determinação de R_{min}

Foram realizados ensaios cinéticos preliminares em frascos Duran[®] de 500 mL com diferentes velocidades de rotação (50, 150, 200 e 250 rpm) em mesa rotativa. Utilizou-se biomassa granular adaptada à vinhaça de cana-de-açúcar como inóculo e os experimentos foram realizados em condições mesofílicas (25°C). A concentração de matéria orgânica da vinhaça (em termos de DQO) era de cerca de 15 g.L^{-1} . Os frascos foram preenchidos com 300 mL de substrato e 1,5 g de lodo granular. Adicionou-se NaHCO_3 na proporção 1:1

(HCO₃:DQO) (DÖLL; FORESTI, 2010) para proporcionar níveis de alcalinidade apropriados aos reatores. Nitrogênio foi insuflado durante 10 minutos para garantir condições de anaerobiose dentro dos frascos.

Amostras foram coletadas em diferentes momentos e as medições de DQO foram realizadas. As velocidades de reação iniciais foram obtidas para cada velocidade de rotação aplicada à mesa rotativa através de ajustes matemáticos à curva DQO vs tempo.

5.1.4.2 Determinação da difusividade efetiva do substrato em grânulos anaeróbios

Grânulos metanogênicos retirados de um reator UASB em escala real que trata águas residuárias de abatedouro de aves (inóculo do RAC) foram lavados com água da torneira, peneirados e inativados numa solução de etanol a 50% (v/v) durante 2 horas (VELA et al., 1999). A inativação objetivou evitar reações bioquímicas durante o experimento. Os grânulos foram lavados com água destilada até a ausência de cor aparente na água de lavagem. Este passo objetivou eliminar a interferência do etanol nas medições de DQO.

Os ensaios em batelada também foram realizados em frascos Duran[®] de 500 mL utilizando vinhaça de cana-de-açúcar (DQO = 15 g.L⁻¹) como substrato. Os frascos foram preenchidos com 50 mL de vinhaça e 10 g de lodo granular. Cada frasco foi amostrado num dado momento durante o período de incubação e, em seguida, o conteúdo do mesmo foi descartado. As amostras de vinhaça foram prontamente filtradas (0,45 µm) para evitar o contato do substrato com o lodo granular e foram então analisadas quanto à DQO. Os experimentos foram realizados em duplicatas, nas quais as amostras foram recolhidas em diferentes períodos entre 0 e 10 minutos.

Foram obtidos perfis temporais para a concentração do substrato sob desprezível resistência de transferência de massa externa e na ausência de reações bioquímicas para a utilização do substrato, os quais posteriormente foram empregados para calcular a difusividade efetiva da vinhaça nos grânulos anaeróbios.

O diâmetro médio dos grânulos empregado no ensaio de difusividade foi determinado de acordo com o método proposto por Del Nery et al. (2008).

5.1.4.3 Determinação dos parâmetros cinéticos

Os ensaios cinéticos de consumo do substrato seguiram a metodologia apresentada por Vieira, Zaiat e Foresti (1997), que permite a estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos, isto é, as velocidades de reação em células imobilizadas sem os efeitos devidos às limitações à transferência de massa. Este método baseia-se na determinação dos parâmetros cinéticos em condições de mistura suficiente para remover o filme líquido estagnado que envolve o grânulo. Este método é válido quando o módulo de Thiele observado (ϕ_{obs}) é inferior a 0,3 (BAILEY; OLLIS, 1986) (Equação 8). Na Equação 8 r_{obs} é a velocidade de consumo de substrato observada, C_S é a concentração de substrato (DQO), V_p e A_p são o volume e a área superficial do grânulo, respectivamente.

$$\phi_{obs} = \frac{r_{obs}}{D_e \cdot C_{Sb}} \cdot \left(\frac{V_p}{A_p} \right)^2 \quad (8)$$

Lodo granular retirado de cada uma das câmaras do RAC e vinhaça que alimentava cada câmara do reator foram usados em ensaios realizados em triplicata. As condições de temperatura e alcalinidade seguiram o mesmo protocolo descrito na seção 5.1.4.1. A concentração de biomassa nos frascos era de aproximadamente 0,005 gSSV.L⁻¹.

5.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIGESTÃO DE DQO EM REATORES ANAERÓBIOS COMPARTIMENTADOS

5.2.1 Difusividade

O balanço de massa dos processos de difusão em esferas em estado não estacionário, como é o caso dos grânulos UASB, e considerando apenas a difusão radial, pode ser expresso pela Equação 9 (CRANK, 1975), onde C_S é a concentração de substrato, t é o tempo, D_e é a difusividade efetiva, e r_p o raio da esfera.

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C_S}{\partial r_p^2} + \frac{2}{r_p} \frac{\partial C_S}{\partial r_p} \right) \quad (9)$$

Crank (1975) derivou uma gama de soluções para a Equação 9, para diferentes condições de contorno. Para a difusão em um recipiente bem agitado e de volume limitado, a quantidade total de soluto que difunde em uma esfera após o tempo t (M_t) é expressa como uma fração da quantidade correspondente após o tempo infinito (M_∞) de acordo com a Equação 10. O termo α corresponde à razão entre os volumes da solução e da esfera. Por sua vez, q_n são as raízes diferentes de zero da Equação 11.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)\exp(-De \cdot q_n^2 \cdot t/r_p^2)}{9 + 9\alpha + q_n^2\alpha^2} \quad (10)$$

Onde:

$$q_n = \arctg \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (11)$$

A abordagem desenvolvida por Crank (1975) não leva em consideração o fluxo para os poros da esfera, mas apenas a difusão em uma partícula com forma esférica. Como a fração de vazio em grânulos anaeróbios é alta, a difusão dentro dos poros foi aproximada à difusão em uma esfera do mesmo diâmetro. Utilizando o perfil experimental da concentração do substrato, e de acordo com o procedimento descrito na seção 5.1.4.2, obteve-se o valor do parâmetro de difusão que minimiza o erro quadrático entre o lado esquerdo e o lado direito da Equação 10.

5.2.2 Parâmetros cinéticos

Polinômios que relacionam tempo e concentração de substrato foram ajustados a partir dos perfis temporais de consumo de substrato obtidos de acordo com a metodologia descrita na seção 5.1.4.3. As derivadas desses polinômios em diferentes tempos representam as velocidades de reação.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos, as velocidades de reação foram avaliadas de acordo com diferentes modelos cinéticos não estruturados: cinética de primeira e segunda ordem (equações 12 e 13, respectivamente), cinética de primeira e segunda ordem com residual (equações 14 e 15, respectivamente), cinética de Monod (1950) (Equação 6) e cinética de inibição por excesso de substrato (Equação 7) (ANDREWS, 1968). Nas equações 12 a 15 os termos r_s , k , C_s e C_{res} , são respectivamente: a velocidade de reação, a constante cinética, a concentração de substrato, a concentração de substrato residual, a velocidade máxima de reação, a constante de saturação e a constante de inibição.

$$r_s = k \cdot C_s \quad (12)$$

$$r_s = k \cdot C_s^2 \quad (13)$$

$$r_s = C_{res} + k \cdot C_s \quad (14)$$

$$r_s = C_{res} + k \cdot C_s^2 \quad (15)$$

A escolha de modelos não estruturados para descrever a digestão anaeróbia da vinhaça se deu em função da dificuldade de determinação de todos os parâmetros cinéticos necessários à alimentação dos modelos estruturados. Embora mais simples, por meio de uma abordagem não estruturada foram obtidos parâmetros cinéticos reais, por meio de uma metodologia que pode ser empregada em trabalhos futuros.

5.2.3 Modelo

Utilizando os parâmetros cinéticos e de transferência de massa obtidos de acordo com os métodos apresentados nas seções 5.1.4.2, 5.1.4.3, 5.2.1 e 5.2.2, e na tentativa de descrever os perfis de DQO ao longo do reator, um modelo de quatro reatores de mistura perfeita em série, com recirculação e em estado estacionário (Figura 21) foi implementado em Matlab[®].

Figura 21 - Diagrama de blocos para o escoamento no reator

Reatores com biomassa autoimobilizada, como cada câmara do RAC, podem ser modelados como combinações de reatores de mistura perfeita e de fluxo pistonado. No entanto, Wu e Hickey (1997) relataram que mais de 90% do volume dos reatores de manta de lodo podem ser representados como mistura perfeita, principalmente devido às condições de

mistura proporcionadas pela geração de biogás. Como o principal interesse deste estudo foi verificar a capacidade do reator de converter matéria orgânica e não a sua capacidade de retenção de sólidos (região de fluxo do reator), cada câmara foi modelada como um reator de mistura perfeita.

O substrato estudado nesta pesquisa é a concentração de matéria orgânica. Embora DQO seja uma demanda, e portanto, não havendo sentido físico em expressá-la na forma de concentração, a mesma trata-se de uma medida indireta da concentração de matéria orgânica, e por esse motivo a concentração de substrato empregado no modelo foi a concentração de DQO.

O balanço de massa para cada câmara do reator foi obtido de acordo com a Equação 16, onde TDH é o tempo de detenção hidráulico, $C_{DQO,i}$ é a concentração de DQO no efluente da câmara i, $C_{COD,i-1}$ é a concentração de DQO no afluente da câmara i (efluente da câmara i-1), e r_s é a velocidade de reação, determinada pelo modelo cinético.

$$TDH = \frac{C_{DQO,i} - C_{DQO,i-1}}{r_s} \quad (16)$$

Ao introduzir um fluxo de recirculação, a concentração de alimentação do reator muda em função da eficiência global do sistema. Assim, foi necessário incluir a Equação 17 no modelo, que calcula o $C_{DQO,mix}$, a concentração da mistura afluente ao reator. Na Equação 17, Rec é a razão de recirculação.

$$C_{DQO,mix} = \frac{Rec \cdot C_{DQO,C4} + C_{DQO,AL}}{Rec + 1} \quad (17)$$

Em reatores heterogêneos, os efeitos de limitação à transferência de massa podem ser considerados como desvios dos parâmetros cinéticos intrínsecos (obtidos de acordo com a metodologia descrita nas seções 5.1.4.3 e 5.2.2).

A transferência de massa externa foi avaliada pelo coeficiente de transferência de massa externa ($k_m a$, cm.s^{-1}) (Equação 18) e sua relação com os parâmetros cinéticos intrínsecos, onde os termos Sh , d_p , $D_{s,l}$ são respectivamente o número de Sherwood, o diâmetro da partícula e a difusividade do substrato na fase líquida. Neste caso, utilizou-se a difusividade do ácido acético na água ($D_{s,l} = 2,35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), considerando que este é o principal substrato de interesse na digestão anaeróbia. De acordo com Schmidt (1998), para escoamentos líquidos com um número de Reynolds (Re) inferior a 2100, $Sh = 8/3$.

$$k_m a = \frac{Sh \cdot D_{s,l}}{d_p} \quad (18)$$

Uma vez determinado $k_m a$, foi obtido de acordo com a Equação 19, o parâmetro k_{ef} , que se refere ao parâmetro cinético intrínseco com uma correção devido a efeitos de limitação de transferência de massa externa.

$$k_{ef} = \frac{k}{1 + k/k_m a} \quad (19)$$

O estudo de reatores heterogêneos também requer a análise dos efeitos de resistência à transferência de massa interna. Para tanto, o coeficiente de efetividade (Ef) foi estimado, o qual representa o desvio dos parâmetros cinéticos intrínsecos devido à resistência à transferência de massa interna. Para a cinética de primeira ordem irreversível, a Equação 20 pode ser usada para a determinação de Ef em esferas (LEVENSPIEL, 1999). O termo ϕ (módulo de Thiele) foi calculado de acordo com a Equação 21, enquanto os termos d_p , D_e e k

foram previamente obtidos de acordo com os métodos apresentados nas secções 5.1.2, 5.2.1 e 5.2.2. Para o caso de cinética microbiológica: $k = r_{\max}$, conforme será discutido na secção 6.2.

$$E_f = \frac{1}{\varphi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(3\varphi)} - \frac{1}{3\varphi} \right) \quad (20)$$

$$\varphi = \frac{d_p}{12} \sqrt{\frac{k}{D_e}} \quad (21)$$

De forma simplificada, a Equação 16 assume, portanto, a forma:

$$TDH = \frac{C_{DQO,i} - C_{DQO,i-1}}{E_f \cdot k_{ef} \cdot C_{DQO,i}} \quad (22)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ETAPA EXPERIMENTAL

6.1.1 Desempenho do RAC

Ao longo de toda a operação do reator, mesmo quando se observou um acúmulo de ácidos voláteis, o pH medido em todas as câmaras atingiu valores superiores a 6,5, o que corresponde aproximadamente ao limite inferior de pH adequado aos microrganismos metanogênicos (SPEECE, 1981).

Elevadas concentrações de sólidos caracterizam um dos principais aspectos limitantes que afetam a conversão anaeróbia da vinhaça, de modo que são necessários tempos de residência elevados nos digestores para viabilizar a etapa da hidrólise. Neste estudo, as concentrações de SST na água residuária afluenta e efluente do RAC atingiram $1,5 \pm 0,8 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,6 \pm 0,6 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente. A retenção de sólidos no sistema pode ser explicada pela baixa velocidade de fluxo ascendente em cada câmara, bem com pela disposição em série dos reatores.

Na Figura 22(A) é apresentada a COV e na Figura 22(B) é apresentada a DQO na vinhaça bruta afluenta e no efluente de cada câmara após 39 semanas, isto é, 273 dias de operação. A eficiência de remoção de DQO atingiu valores acima de 90% em 95% do período de operação, independentemente da COV aplicada. Na Tabela 8 são apresentadas as eficiências de remoção média, mínima e máxima de cada uma das câmaras em relação à câmara anterior e em relação à vinhaça afluenta ao reator, para todo o período de operação.

Tabela 8 - Eficiência de remoção de DQO nas diferentes câmaras do reator

Eficiência de remoção de DQO (%)	C1	C2		C3		C4	
	Acumulado	Individual	Acumulado	Individual	Acumulado	Individual	Acumulado
Média	69,60±14,76	51,24±15,00	85,40±8,44	38,35±16,00	90,93±5,78	28,64±15,19	93,37±3,94
Mínima	33,82	24,26	54,77	14,48	65,20	8,35	78,88
Máxima	87,13	83,57	97,39	73,75	99,02	72,98	99,46

Número de amostras = 78

Na Figura 22(A), nota-se que a COV global máxima foi de aproximadamente 2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Uma carga relativamente baixa quando há interesses comerciais envolvidos. España-Gamboa et al. (2012) empregaram COV de até 22,16 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e Ferraz Jr. et al. (2016) COV de 25 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ em reatores de manto de lodo tratando vinhaça, o que indica que a tecnologia empregada por esses autores, comparativamente ao RAC, é mais apropriada para tanto.

Ainda na Figura 22(A), ao se avaliar a COV isolada de C1, nota-se que essa câmara operou em COV máxima de aproximadamente 9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, um valor mais interessante quando se almeja a aplicação deste reator em escala real, e que a eficiência de remoção de DQO dessa câmara é de 69,60±14,76% (Tabela 8), ou seja, aproximadamente 70% da eficiência global do reator foi obtida por 1/4 de seu volume total. Esta constatação sugere o emprego de reatores de manto de lodo singulares como solução mais adequada ao tratamento de vinhaça, tendo em vista que a presença das câmaras subsequentes não influencia na eficiência de C1.

Na Tabela 9 são apresentados os valores médio, mínimo e máximo de DQO solúvel afluente ao reator e efluente de cada uma das câmaras, bem como as relações médias, mínimas e máximas entre DQO solúvel e DQO total de cada uma das câmaras ao longo de toda operação do reator.

Figura 22 - Parâmetros da vinhaça afluente e efluente de cada câmara: (A) COV, (B) DQO, (C) AI/AP e (D) AV

Tabela 9 - Relação entre DQO solúvel e total na vinhaça afluyente e efluente das diferentes câmaras do reator

	Bruta		C1		C2		C3		C4	
	DQO _{sol} (mg.L ⁻¹)	DQO _{sol} / DQO _{tot} (%)	DQO _{sol} (mg.L ⁻¹)	DQO _{sol} / DQO _{tot} (%)	DQO _{sol} (mg.L ⁻¹)	DQO _{sol} / DQO _{tot} (%)	DQO _{sol} (mg.L ⁻¹)	DQO _{sol} / DQO _{tot} (%)	DQO _{sol} (mg.L ⁻¹)	DQO _{sol} / DQO _{tot} (%)
Média	14293 ±1744	80,46 ±9,9	4203 ±2203	64,02 ±15,8	2083 ±1305	66,00 ±16,6	1220 ±783,4	68,39 ±13,6	934 ±584,3	70,78 ±12,7
Mínima	10075	59,4	1538	35,3	367	39,3	77	41,2	54	45,3
Máxima	17704	95,0	9914	87,8	5791	91,4	4533	93,6	3289	91,0

Número de amostras = 39

As relações médias, mínimas e máximas da relação DQO solúvel e DQO total são muito semelhantes em todas as câmaras exceto na vinhaça afluyente e efluente de C1, pois a vinhaça bruta apresenta uma fração solúvel maior que a fração do efluente de C1, C2, C3 e C4.

Na Tabela 10 são apresentados os valores médio, mínimo e máximo da concentração de carboidratos no efluente de cada uma das câmaras e da vinhaça afluyente ao reator.

Tabela 10 - Concentração de carboidratos na vinhaça afluyente e efluente das diferentes câmaras do reator

Carboidratos (mg.L ⁻¹)	Bruta	C1	C2	C3	C4
Média	1942±645	158,21±41	118,25±31	103,63±36	92,00±36
Mínima	569,93	102,03	79,31	58,92	56,60
Máxima	3723,20	206,10	157,00	131,95	118,07

Número de amostras = 39

É possível verificar que em todas as COV aplicadas, praticamente toda a fração de carboidratos é convertida na primeira câmara (90,8±4,8%). Mais de 50% dos carboidratos presentes no efluente de C1 ainda estão presentes no efluente de C4, mesmo após decorrido um tempo de residência três vezes superior. Possivelmente se tratam de carboidratos de difícil degradação.

Em termos de alcalinidade, na Figura 22(C) são indicados valores inferiores a 0,3 para a razão AI/AP durante cerca de 73% do período de funcionamento nas câmaras C2, C3 e C4, sugerindo condições equilibradas na produção de ácidos voláteis (RIPLEY, BOYLE;

CONVERSE, 1986). Por sua vez, a relação AI/AP em C1 foi muito maior do que 0,3, o que pode ser atribuído à maior COV aplicada (comparado com as câmaras C2 a C4) e também às variações da vinhaça bruta.

Em três episódios, observou-se acúmulo acentuado de AV em C1 e C2, indicando valores de 4180, 3643 e 3284 mg.L⁻¹ (C1) e 2624, 2405 e 1626 mg.L⁻¹ (C2) aproximadamente nas semanas 10, 19 e 22, respectivamente (Figura 22(D)). Por outro lado, o acúmulo de AV em C3 e C4 foi evidente apenas no primeiro evento (semana 10), enquanto que as concentrações de AV permaneceram aproximadamente estáveis nas câmaras terminais durante o segundo e terceiro eventos de acidificação (semanas 19 e 22, respectivamente). Tal comportamento discrepante resultou muito provavelmente da adaptação do lodo anaeróbio à vinhaça da cana-de-açúcar e das condições operacionais ao longo do tempo de operação.

Os perfis temporais obtidos para a eficiência de remoção de DQO (Figura 22(B)) apresentaram um padrão semelhante aos observados para os AV (Figura 22(D)), com variações mínimas nos níveis de DQO em C3 e C4 durante o segundo evento de acidificação (semanas 19 e 22, respectivamente). Este resultado corrobora a hipótese de adaptação da biomassa, indicando também a robustez do RAC para o acúmulo de AV nas primeiras câmaras. Os níveis de remoção de DQO observados neste estudo indicaram que as câmaras C2 a C4 atuaram como um sistema de polimento para a vazão efluente de C1.

Os resultados obtidos indicam que o RAC não se comporta como um sistema anaeróbio em duas fases quando aplicado ao tratamento de águas residuárias concentradas, como a vinhaça de cana-de-açúcar. O acúmulo de ácidos voláteis devido às características da água residuária e ao aumento das condições de COV não permitiu uma diferenciação na função das câmaras ao longo do reator.

Resultados semelhantes foram reportados por Ahamed et al. (2015), no entanto os autores utilizaram o mesmo comportamento dos dados para sustentar a hipótese de

diferenciação entre fases. Torna-se, portanto, importante a diferenciação entre reator acidogênico e reator acidificado, sendo este um reator metanogênico com desbalanceamento de ácidos e, portanto, baixa eficiência, e aquele um reator otimizado para as condições acidogênicas. Nesta tese e na pesquisa de Ahmed et al. (2015), os reatores comportaram-se como sistemas de polimento ou reatores metanogênicos com diferentes eficiências em série.

As análises cromatográficas da composição dos ácidos orgânicos voláteis ajudam a elucidar as razões pelas quais C2, C3 e C4 não se mostraram capazes de remover a DQO efluente de C1 quando ocorreu acúmulo de ácidos (Figura 23).

Conforme é possível ser observado, a concentração total de ácidos não fora a causa central da inibição em C2, C3 e C4, pois C1 sempre fora submetido a altas concentrações de ácidos e alcançou cargas orgânicas bem maiores antes de apresentar sinais de esgotamento. Os acúmulos de ácidos butírico e propiônico são concomitantes ao colapso global do reator.

O RAC apresentou seu primeiro desbalanceamento da produção de ácidos voláteis quando fora submetido à COV de $2,07 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (10ª semana), quando a concentração de ácido propiônico em C1 ($1807,06 \text{ mg.L}^{-1}$) era semelhante à concentração de ácido acético ($2010,98 \text{ mg.L}^{-1}$) na mesma câmara. Embora o acúmulo de ácido propiônico tenha sido lentamente removido em C2 ($1273,38 \text{ mg.L}^{-1}$), C3 ($924,06 \text{ mg.L}^{-1}$) e C4 ($321,65 \text{ mg.L}^{-1}$), o reator não apresentava sinais de que retornaria à condição anterior, com melhores eficiências de remoção de DQO.

Figura 23 - Concentração de ácido acético, propiônico e butírico em: (A) vinhaça bruta, (B) C1, (C) C2, (D) C3 e E (C4)

Após a segunda tentativa de partida do reator, na 22ª semana de operação ($COV = 1,98 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), foi observado uma sobrecarga de ácido acético em C1 ($1811,95 \text{ mg.L}^{-1}$). Embora não tenha sido concomitante com um relevante acúmulo de ácido propiônico ($489,82 \text{ mg.L}^{-1}$), a experiência acumulada na primeira tentativa de partida do reator revela que pequenos incrementos de carga poderiam decorrer em rápido acúmulo de ácidos propiônico e butírico. Como a COV foi mantida constante, não houve desbalanceamento na produção de ácidos.

No período em que o reator operava em baixas vazões e, portanto baixa COV, não fora observado desequilíbrio na produção de ácidos, que por duas vezes ocorreu aproximadamente na mesma COV ($\sim 2,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Ademais da capacidade dos microrganismos presentes em C1 de converter os compostos orgânicos a ácido acético, a qual é sensível à variação na COV, outros fatores parecem interferir concomitantemente, resultando no repentino colapso observado, destaca-se o grau de mistura do reator.

Com baixas vazões e baixa produção de gás, a manta de lodo se mantém acomodada no fundo do reator e o mesmo se comporta como pistão. Nesse período C1 convertia praticamente toda a matéria orgânica sem resultar em acúmulo de ácidos, embora a COV dessa câmara já alcançasse valores expressivos, da ordem de $9 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Com a expansão da manta de lodo os produtos intermediários da digestão anaeróbia, dentre eles o hidrogênio e o ácido propiônico ficam livres no meio líquido, decorrendo na redução do pH e inibição da digestão. Os produtos foram liberados para as câmaras posteriores, as quais não estavam adaptadas para esse substrato, decorrendo em falência global do reator. A relação entre a concentração de sólidos suspensos no efluente das câmaras, prova da expansão da manta de lodo, e a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada em cada uma das câmaras pode ser observada na Figura 24.

Figura 24 - Relação entre COV e SST efluente às câmaras do reator

Embora com baixa correlação, os coeficientes angulares das retas de ajuste SS vs COV: 0,21 ($r^2=0,135$); 0,51 ($r^2=0,227$); 0,28 ($r^2=0,048$) e 0,24 ($r^2=0,059$), para C1, C2, C3 e C4, respectivamente, comprovam que o aumento na COV decorre na elevação da concentração de sólidos no efluente das câmaras. O aumento da COV deve-se ao aumento da concentração do substrato afluente, aumento da vazão, ou ambos. Substratos ricos em matéria orgânica geram biogás, que arrasta os sólidos em sua trajetória ascensional. O aumento da vazão, por sua vez, expande a manta de lodo e prejudica a sedimentabilidade.

Ao longo do período em que foi mantida a COV aproximada de 2,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, foi observada redução na concentração de ácidos voláteis no efluente de C1, a níveis que sugerem que a COV poderia ser aumentada (figuras 22(A) e 22(D)). Isso sugere que os microrganismos hidrogenotróficos são capazes de responder ao acúmulo de hidrogênio em condições adversas de transferência de massa, embora levem mais tempo para tanto.

Ao final da operação, com o reator operando em estado pseudo estacionário ($COV \sim 2,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), foram coletadas amostras de vinhaça bruta e efluente de todas as câmaras (Figura 25) e realizada a caracterização apresentada na Tabela 11.

Figura 25 - Vinhaça bruta (B) e efluente das câmaras C1, C2, C3 e C4

A relação entre os valores de DQO e DBO na última semana de operação, quando o reator operava em estado estacionário, indicou a presença de altos níveis de matéria orgânica de difícil degradação nos efluentes de C1 em diante. Para determinado efluente, os valores da relação DQO/BOD inferiores a 2,5 indicam níveis elevados de compostos orgânicos biodegradáveis, enquanto que para valores acima de 4,0 a fração não biodegradável é elevada e a aplicação de processos de tratamento biológico pode ser considerada inadequada (VON SPERLING, 2007).

Tabela 11 – Caracterização do afluente e efluente do RAC em estado estacionário

Parâmetro	Unidade	Amostras				
		Bruta	C1	C2	C3	C4
DBO	(mg.L ⁻¹)	8500	680	310	210	130
DQO	(mg.L ⁻¹)	18400	4640	2430	1768	914
DQO/DBO	-	2,16	6,82	7,84	8,42	7,03
DQO solúvel	(mg.L ⁻¹)	16292	3322	1420	1399	827
pH	-	6,69	7,74	7,90	7,85	7,78
Alcalinidade parcial	(mg.L ⁻¹)	1046	3666	3472	3408	3630
Alcalinidade intermediária	(mg.L ⁻¹)	2650	4265	4206	4024	4130
AI/AP	-	2,53	1,16	1,21	1,18	1,14
Ácidos voláteis	(mg.L ⁻¹)	4404	241	318	205	170
Carboidratos	(mg.L ⁻¹)	2635	142	114	102	98
Sólidos suspensos	(mg.L ⁻¹)	2,66	2,16	1,08	1,33	1,01
Fenol	(mg.L ⁻¹)	0,768	0,42	0,246	0,085	0,072
Fosfato	(mg.L ⁻¹)	28	29	20	24	20
Cádmio	(mg.L ⁻¹)	0,024	0,059	0,087	0,065	0,066
Chumbo	(mg.L ⁻¹)	0,4	0,4	0,32	0,3	0,23
Cobre	(mg.L ⁻¹)	0,298	0,287	0,147	0,193	0,015
Cromo total	(mg.L ⁻¹)	0,05	0,08	0,048	0,042	0,029
Cobalto	(mg.L ⁻¹)	0,163	0,23	0,138	0,118	0,064
Ferro	(mg.L ⁻¹)	52,7	73,5	21,77	15,04	1,523
Manganês	(mg.L ⁻¹)	5,23	5,51	4,55	3,97	1,782
Níquel	(mg.L ⁻¹)	0,285	0,399	0,271	0,233	0,166
Zinco	(mg.L ⁻¹)	1,27	1,173	0,67	0,63	0,124
Cálcio	(mg.L ⁻¹)	506	248	272	334	221
Magnésio	(mg.L ⁻¹)	180	202	201	192	187
Sódio	(mg.L ⁻¹)	20,7	2984	2920	3610	3510
Potássio	(mg.L ⁻¹)	860	1240	1210	1560	1510
Sulfato	(mg.L ⁻¹)	320	55	120	280	280

Dessa forma, o aumento do tempo de residência não resultaria em ganhos de eficiência ao sistema, uma vez que a relação DQO/DBO medida no efluente de C1 atingiu um valor acima de 5. Poderiam, por outro lado, ser utilizadas tecnologias adicionais como passos subsequentes ao RAC para melhorar o desempenho do tratamento, como o uso de membranas ou processos físico-químicos. No entanto, tecnologias adicionais exigiriam maiores investimentos e custos operacionais.

Igualmente ao observado durante todo o período de operação, a vinhaça bruta apresenta uma fração solúvel maior que a fração do efluente de C1, C2, C3 e C4. Da mesma forma, praticamente toda a fração de carboidratos é degradada na primeira câmara.

As câmaras 2, 3 e 4 apresentaram retenção de sólidos suspensos da ordem de 60%, em relação aos sólidos presentes na vinhaça bruta. A velocidade de fluxo ascendente em cada câmara favorece a retenção de sólidos. Por outro lado, C1 reteve apenas 20% dos sólidos suspensos na vinhaça bruta, isso se deve à produção de biogás e consequente agitação nesta câmara.

Como citado anteriormente, a vinhaça contém mais de 10 variações de compostos fenólicos (MAESTRO-DURÁN et al., 1993) e seus polímeros. Estes compostos tendem a dificultar a degradação biológica uma vez que são tóxicos em elevadas concentrações (SORLINI et al., 1986; SIERRA-ALVAREZ; FIELD; LETTINGA, 1988; RODRIGUEZ et al., 1988; BALICE; CARRIERI, CERA, 1990; BORJA et al., 1990). De acordo com Jiménez et al (2006), a concentração de fenol na vinhaça varia de 8000 a 10000 mg.L⁻¹, valor extremamente maior do que a concentração da vinhaça estudada (0,768 mg.L⁻¹) (Tabela 11), o que suscita a hipótese de que a concentração de fenol não é um problema recorrente na vinhaça no Brasil. A baixa concentração de fenol na vinhaça estudada fez com a mesma não figurasse como inibidor da digestão anaeróbia. A queda na concentração de fenol ao longo do reator, por sua vez, mostra que o mesmo é eficientemente degradado.

No que tange aos íons metálicos analisados, não é observada variação significativa na sua concentração, exceto para os íons ferro e sódio.

É observada uma aparente queda na concentração do íon ferro ao longo do reator: 52,7, 73,5, 21,77, 15,04, 1,52 mg.L⁻¹, para a vinhaça bruta, C1, C2, C3 e C4, respectivamente. Este íon é utilizado como co-fator em determinadas reações (ZHANG; WU; LEE, 2016) e também é eliminado na forma de precipitado em função do pH do meio (YU et al, 2015).

O íon sódio, por sua vez, adentra o reator com a concentração de $20,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e ao longo do mesmo apresenta as concentrações de 2984, 2920, 3610, 3510 mg.L^{-1} , em C1, C2, C3 e C4, respectivamente. Esse acúmulo de sódio não consumido pode comprometer a aplicação agrícola da vinhaça efluente ao reator. De acordo com Fuess e Garcia (2014), a salinização do solo reduz o potencial osmótico do solo, o íon Na^+ pode ser tóxico, reduz a absorção de água e nutrientes pelas plantas, destrói a estrutura do solo e promove a lixiviação de sais para águas subterrâneas.

Com relação aos grânulos, na Figura 26 é apresentada uma das lâminas examinadas para determinação do diâmetro médio dos grânulos da câmara C1. Na Tabela 12 são apresentados os diâmetros médios dos grânulos em todas as câmaras no final do período de operação. Por meio do teste ANOVA, verificou-se que as diferenças entre os diâmetros médios são significativas em mais de 5% ($F = 65,27 > F_{\text{CRIT}} = 2,61$). A diferenciação observada entre os grânulos das câmaras, que partiram do mesmo inóculo, se deve às condições hidrodinâmicas e nutricionais de cada câmara.

Figura 26 - Exemplo de lâmina analisada para determinação do diâmetro médio dos grânulos de C1

Tabela 12 - Diâmetros médios do grânulos do inoculo e das diferentes câmaras do RAC

Amostra	Diâmetro (mm)
Inóculo	1,74±0,32
C1	1,89±0,59
C2	1,76±0,61
C3	1,96±0,60
C4	1,72±0,68

Nota-se, todavia, que embora a estatística indique o contrário, os diâmetros médios dos grânulos das câmaras, em termos práticos, pouco diferiram, na ordem de 14%. As condições nutricionais são comprovadamente distintas entre C1 e as demais câmara, principalmente no que tange à biodegradabilidade do substrato, porém essa distinção não é observada entre C2, C3 e C4. Da mesma forma, não fora aplicada velocidade ascensional à água residuária no reator que provocasse turbulência compatível ao desgaste dos grânulos por atrito.

6.1.2 Ensaio hidrodinâmico

Na Figura 27 são apresentadas as curvas F para as diferentes taxas de recirculação aplicadas ao reator. Fica evidente que embora o reator tenha sido concebido com uma relação comprimento/diâmetro grande, de modo a buscar preservar as características de escoamento pistonado, as aplicações de todas as razões de recirculação apresentaram grande desvio da idealidade, conduzindo a escoamentos do tipo mistura perfeita.

Na Tabela 13 são resumidos os dados de tempo de detenção hidráulico real, N , que corresponde ao número de reatores de mistura completa em série, e D/uL para todos os ensaios realizados. É possível observar que para uma operação sem recirculação, o modelo hidrodinâmico do reator pode ser considerado o de fluxo em pistão ideal, pois $N \gg 30$ (LEVENSPIEL, 1999).

Figura 27- Curvas F para as diferentes taxas de recirculações avaliadas

Tabela 13 - Resumo dos dados dos ensaios hidrodinâmicos

Rec	θ (h)	N	D/uL	
			Pequena Dispersão	Grande Dispersão
0	11,4	1694	0,0003	0,0003
1	7,1	5	0,1050	0,0796
2	6,8	2	0,2237	0,1425
3	6,0	2	0,2660	0,1616
4	7,8	1	0,4295	0,2257

Aplicando-se uma recirculação de 100% o valor de N é reduzido drasticamente para 5, um valor que praticamente coincide com o número de câmaras do reator, o que sugere que empregando-se recirculações menores ou iguais a 100%, a capacidade de especialização da biomassa no interior de cada uma das câmaras poderia ser preservada, embora seriamente comprometida. A partir da recirculação de 100% o reator passa a se comportar praticamente como reator de mistura perfeita ideal.

O tratamento de efluentes concentrados normalmente requer recirculações acima de 100% (SETH; GOYAL; HANDA, 1995; GOYAL; SETH; HANDA, 1996; BARREIRA et al., 2016; NANDY; SHASTRY; KAUL, 2002). Nessa faixa de operação o reator avaliado não

mais se comporta como pistão e passa a apresentar um escoamento do tipo mistura perfeita. Desta forma, o emprego do reator compartimentado perde o sentido, uma vez que sua concepção se baseia na premissa de que o escoamento seja pistonado.

6.1.3 Parâmetros do processo

6.1.3.1 Determinação de R_{min}

Na Figura 28 são mostradas as velocidades iniciais de reação obtidas para cada velocidade de rotação da mesa, de acordo com o método descrito na secção 5.1.4.1. Os resultados indicam que para velocidades de rotação acima de 200 rpm a resistência à transferência de massa externa pode ser considerada negligenciável, uma vez que a velocidade de consumo do substrato permanece constante.

Figura 28 – Velocidade inicial de reação em diferentes condições de mistura

Em todos os frascos monitorizados, o pH final foi superior a 6,6, o qual corresponde ao limite inferior de pH que assegura a atividade metanogênica (SPEECE, 1981), portanto não houve inibição à metanogenese durante o ensaio devido ao pH.

6.1.3.2 Difusividade

Os resultados obtidos para os ensaios de difusividade realizados de acordo com o método descrito na secção 5.1.4.2 são apresentados na Figura 29. Embora as experiências tenham sido realizadas durante períodos de incubação de até 10 minutos, a difusão da vinhaça nos grânulos ocorreu essencialmente nos primeiros 60 segundos. A difusão de DQO foi ajustada com a Equação 23.

Figura 29 – Perfil temporal de decaimento de DQO devido à difusividade da vinhaça em grânulos anaeróbios (♦) – dados experimentais, (-) equação de ajuste ($r^2 = 0,9917$)

$$C_{DQO} = 13961,51 + 1060,65 \cdot e^{\frac{-t}{17,53}} \quad (23)$$

Resolvendo a Equação 23 em diferentes tempos, foi possível determinar os valores de M_t/M_∞ necessários para calcular D_e na Equação 10. Combinando as equações 10, 11 e 22 e usando o diâmetro médio dos grânulos obtido experimentalmente ($1,74 \pm 0,32$ mm), a difusão efetiva de DQO nos grânulos UASB foi estimada em $1,26 \pm 0,20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valor semelhante às difusividades obtidas por Vela et al. (1999) para diferentes substratos: glicose,

sacarose e acetato (Tabela 14). Essa correspondência de valores provavelmente resulta dos aspectos composicionais da vinhaça, que são caracterizados por altos níveis de carboidratos e ácidos orgânicos.

Tabela 14 - Difusividade efetiva (D_e) obtida para diferentes substratos em biofilmes anaeróbios

Substrato	Método de imobilização da biomassa	D_e (cm ² s ⁻¹)	Fonte
Glicose	aluginato gel a 30°C	$(0.58 \pm 0.01) \times 10^{-5}$	Vela et al. (1999)
Sacarose		$(1.06 \pm 0.40) \times 10^{-5}$	
Acetato		$(1.49 \pm 0.04) \times 10^{-5}$	
Vinhaça de cana-de-açúcar	autoimobilizada	$(1,26 \pm 0,20) \times 10^{-5}$	o autor (2017)

6.1.3.3 Parâmetros cinéticos

Quando os modelos cinéticos microbiológicos foram testados, os valores estimados para a constante de saturação (K_S) excederam a concentração inicial de substrato nas câmaras C2 a C4 (substrato real retirado da operação do reator). De acordo com o modelo de Monod (Equação 6), K_S indica metade da concentração de substrato a partir da qual os aumentos de concentração não resultam em aumentos na velocidade de degradação, isto é, é observada uma reação de ordem zero. Como o K_S foi maior do que as concentrações iniciais, o modelo de primeira ordem com residual foi utilizado para as câmaras C2 a C4 (Equação 14). Este comportamento indica que as câmaras 2 a 4 operavam em uma condição inferior à sua máxima capacidade cinética.

Como as câmaras não operavam segundo sua máxima capacidade cinética, é necessário investigar quais fatores contribuíam para a baixa remoção de DQO. A transferência de massa era comprometida, uma vez que o escoamento ascensional com menor turbulência e baixa produção de gás não promoviam eficiente mistura. Além disso, as características de baixa biodegradabilidade do efluente de C1 (Tabela 11) mostram que a concentração de DQO se encontrava próximo ao valor residual, portanto é possível prever baixas velocidades de reação nestas condições.

A Tabela 15 compila os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste matemático baseado na presença de frações de matéria orgânica de difícil degradação na vinhaça (Tabela 11).

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos para as quatro câmaras do RAC

Câmara	Modelo	r_{max}^*	K_S^{**}	K_I^{**}	k^*	C_{res}^{**}
C1	Inibição por excesso de substrato – Eq. (7)	9,12	11980	8874		2362,39
C2	Primeira ordem com residual – Eq. (14)				0,00041	2599,76
C3	Primeira ordem com residual – Eq. (14)				0,00046	2410,65
C4	Primeira ordem com residual – Eq. (14)				0,00026	2362,39

* (mgDQO.L⁻¹.d⁻¹.mgSSV⁻¹); ** (mgDQO.L⁻¹)

No caso da câmara C1, os dados cinéticos mostraram melhor ajuste ao modelo de inibição por excesso de substrato (Equação 7). O termo residual obtido para a câmara C4 foi empregado no modelo cinético da câmara C1, já que os modelos microbiológicos não permitem a determinação direta dos termos residuais. No entanto, os dados operacionais do reator indicaram que a concentração residual de matéria orgânica não biodegradável foi menor que a obtida nos ensaios cinéticos (C_{DQO} menor que 2360 mg.L⁻¹).

Uma vez que r_{obs} (máxima velocidade observada de consumo de substrato) = 2,74 mgDQO.mgSSV⁻¹.d⁻¹, massa de lodo = 1,5 g, C_S = 13000 mgDQO.L⁻¹ (concentração relativa à máxima velocidade observada de consumo de substrato), D_e = 1.26.10⁻⁵ cm².s⁻¹ e d_p = 1,89 mm, o módulo de Thiele observado pode ser calculado através da Equação 8, como segue:

$$\varphi_{obs} = \frac{\left(\frac{2,74}{86400}\right) \cdot 1500}{(1,26 \cdot 10^{-5}) \cdot 13000} \cdot \left(\frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{0,189}{2}\right)^3}{4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{0,189}{2}\right)^2} \right)^2 = 0,001$$

Como os ensaios cinéticos resultaram em $\varphi_{obs} \ll 0,3$, o método utilizado para obter esses parâmetros foi considerado adequado. Vieira, Zaiat e Foresti (1997) encontraram

valores de $r_{\max} = 4,8 \text{ mgDQO.mgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $K_s = 1221 \text{ mgDQO.L}^{-1}$, para as constantes de ajuste ao modelo cinético de Monod com um efluente que apresentava concentração inicial de $2090 \text{ mgDQO.L}^{-1}$. A presente pesquisa e a pesquisa dos autores supracitados encontraram constantes cinéticas com a mesma ordem de grandeza, porém não são comparáveis, pois se tratam de diferentes combinações entre substrato e biomassa.

A análise dos parâmetros cinéticos mostrou que as câmaras se comportaram de forma similar, sem diferença significativa em termos de potencial de remoção de DQO. A cinética de primeira ordem obtida para as câmaras C2 a C4 apresentou pouca diferença em comparação com o segmento cinético de primeira ordem em C1. Portanto, novos conjuntos de parâmetros cinéticos foram determinados, assumindo que todas as câmaras tinham a mesma capacidade de degradação do substrato. A Figura 30 apresenta as velocidades de reação obtidas nos testes de C1, C2, C3 e C4, bem como ajustes a combinações de conjuntos de dados: C1, C1 + C2, C1 + C2 + C3 e C1 + C2 + C3 + C4.

Figura 30- Modelos cinéticos para diferentes combinações de câmaras

A partir da Figura 30 é possível concluir que os modelos cinéticos diferem pouco entre as combinações consideradas para as câmaras. Assim, é razoável supor que todo o reator

segue o mesmo modelo cinético. Para a cinética de inibição por excesso de substrato (Equação 7), os resultados foram: $r_{max} = 9,57 \text{ mgDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{mgSSV}^{-1}$, $K_S = 17141 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ e $K_i = 9985 \text{ mgDQO.L}^{-1}$. Contudo, as reduções na velocidade de consumo de substrato podem ser consideradas pequenas para valores de DQO na gama de 15 a 20 g.L^{-1} .

Assim, em termos práticos, qualquer taxa de recirculação pode ser aplicada ao sistema sem prejudicar a capacidade de tratamento do reator em termos cinéticos (perda de separação em duas fases). Como todas as câmaras seguem o mesmo modelo cinético, o RAC já se comporta como um digestor de fase única e a recirculação de efluentes não terá influência sobre ela. No entanto, quando o reator se comporta como mistura completa as vantagens associadas aos reatores de fluxo pistonado não são observadas.

As diferentes velocidades de conversão e eficiência de tratamento se devem às características ambientais e do substrato. Dessa forma, contanto que não haja manipulação química no efluente de uma câmara, como adição de alcalinizante, a divisão do volume útil do reator em diferentes câmaras, visando especialização da biomassa, perde efeito.

Haja vista que os dados de operação do reator mostram que o RAC operou distante de sua máxima capacidade cinética, os fenômenos de transferência de massa tomam efeito. Ganhos em eficiência da transferência de massa externa são intimamente associados a elevado grau de mistura no reator, todavia os dados indicam que a mistura era insuficiente.

6.2 MODELO DO REATOR

Embora não se esperasse que os modelos cinéticos obtidos para o RAC seguissem a cinética de primeira ordem, mas sim a cinética de Monod (1950), eles foram avaliados através de uma analogia ao modelo cinético de primeira ordem (Equação 23), uma vez que a maior parte dos dados operacionais se encontra na região de primeira ordem do modelo cinético microbiano. As equações 18, 19, 20 e 21 foram empregadas para determinar as

correções devido às limitações de transferência de massa. A equação 24 indica as simplificações consideradas para os modelos cinéticos microbiológicos, de modo que C_S^* substitui os termos $C_S/(C_S + K_S)$ ou $C_S/(C_S + K_S + \frac{C_S^2}{K_i})$, dependendo do modelo empregado.

$$r = r_{\max} \cdot C_S^* \quad (24)$$

Desta forma, a Equação 22, que descreve o modelo das câmaras do reator, assume a forma:

$$TDH = \frac{C_{DQO,i} - C_{DQO,i-1}}{E_f \cdot k_{ef} \cdot C_S^*} \quad (25)$$

Na Figura 31 são comparados os dados de remoção de DQO obtidos experimental e matematicamente. Embora a correlação seja limitada, a mesma tendência decrescente pode ser observada para ambas as curvas em cada câmara. Nota-se que a capacidade de conversão do reator é ligeiramente superior ao previsto pelo modelo, isso pode decorrer de divergências entre os parâmetros cinéticos e de transferência de massa, ou pelo fato do reator não se comportar como mistura perfeita ideal, uma vez que reatores pistonados apresentam maior eficiência de conversão. Ressalta-se também, que fora empregado um modelo cinético não estruturado para descrever a conversão anaeróbia da vinhaça no reator, de forma a ser obtida uma rápida resposta aos questionamentos da pesquisa.

Modelos cinéticos estruturados fornecem superior acurácia aos resultados, no entanto, a dificuldade para a obtenção dos parâmetros necessários à construção do modelo torna o processo moroso e, diversas vezes, inviável. A metodologia desenvolvida nesta pesquisa pode ser replicada sempre que for necessário avaliar preliminarmente o comportamento de reatores biológicos.

Figura 31 - Comparação entre dados experimentais e os resultados do modelo para C1, C2, C3 e C4
 — dados experimentais, X resultados do modelo

A Figura 32(A) mostra a eficiência global do reator sugerido pelo modelo para uma água residuária totalmente degradável por digestão anaeróbia, para diferentes razões de recirculação e tempos de detenção hidráulicos (TDH). É possível verificar que razões de recirculação acima de 1,0 ou 2,0 não resultam em ganhos significativos em termos da capacidade de tratamento do RAC.

Figura 32 - C_{DQO} para diferentes TDH e razões de recirculação no efluente de: A (C4) e B (C1)

Além disso, de acordo com a Figura 32(A), para uma dada razão de recirculação não foram observadas melhorias relevantes no desempenho global do tratamento para tempos de residência superiores a 6 dias, o que parece ser a capacidade máxima de tratamento do reator. Para tempos de detenção hidráulicos superiores a 8 dias, a presença de recirculação é aparentemente irrelevante.

Na Figura 32(B) são apresentados os valores de eficiência de remoção de DQO especificamente para a primeira câmara do reator de acordo com o modelo obtido, considerando diferentes razões de recirculação. Os resultados indicam que incrementos na razão de recirculação até 2 são benéficos para a conversão de matéria orgânica na câmara C1. Empregando-se recirculações superiores a 2, o efluente de C1 apresenta concentração de DQO semelhante ao obtido em C4, eliminando o emprego das demais câmaras.

Com o emprego de pequenas taxas de recirculação, além de mitigar as cargas de ácido inerentes à operação do reator com COV elevada, a primeira câmara operaria em pontos cinéticos mais favoráveis, menos suscetíveis à limitação por excesso de substrato. Para tempos de residência superiores a 10 dias, a recirculação tem pouca relevância.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho, especificamente a partir dos experimentos contínuos, indicaram uma baixa viabilidade técnica da aplicação do RAC no tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar. Embora elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica tenham sido obtidas nas condições estudadas ($>90\%$, em termos absolutos), a carga orgânica máxima suportada pelo sistema ($\sim 2,0 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e a carga orgânica máxima suportada por C1 ($\sim 9 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) mostraram-se inferior a valores já atingidos em outras configurações de reatores ($>15 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), tais como sistemas com manta de lodo e de leito fixo.

Em termos operacionais, os resultados indicam que o RAC não se comporta como um sistema anaeróbio de duas fases quando aplicado ao tratamento de águas residuárias concentradas, como a vinhaça de cana-de-açúcar. O acúmulo de ácidos voláteis devido às características das águas residuárias e ao aumento da COV não permitiu uma diferenciação na função das câmaras ao longo do reator. Consequentemente, como o RAC se comporta como um sistema de etapa única em tais condições, a recirculação não resultou em relevante comprometimento ao desempenho. O comportamento em estágio único foi confirmado pelo mesmo conjunto de parâmetros cinéticos obtidos para todas as câmaras.

Em termos cinéticos, a conversão anaeróbia de vinhaça de cana-de-açúcar segue um modelo com inibição por excesso de substrato. Contudo, as reduções na velocidade de consumo de substrato podem ser consideradas pequenas para valores de DQO da ordem de $15\text{-}20 \text{ g.L}^{-1}$. A forte inibição por excesso de substrato é a prerrogativa da recirculação de efluentes empregada no tratamento anaeróbio da vinhaça. Uma vez que a inibição observada foi apenas fraca, as concentrações de matéria orgânica não devem ser caracterizadas como o ponto principal para o sucesso do tratamento. Por outro lado, a recirculação do efluente possivelmente atenuou maiores problemas associados à alcalinização do sistema,

compensando os acúmulos de ácidos orgânicos observados na primeira câmara em pontos específicos da operação, o que torna, portanto, o reator mais robusto.

8 RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista os resultados de operação do RAC, não se recomenda investimento em pesquisa neste tipo de reator para o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar e outros efluentes concentrados, pois o reator se comportou como um sistema singular, muito semelhante a um reator UASB, porém com COV inferior.

A cinética com fraca inibição por excesso de substrato, em contrapartida, indica o potencial dos reatores com biomassa autoimobilizada para digestão anaeróbia da vinhaça. Sugere-se, portanto, investigações sobre a relação entre expansão da manta de lodo, fenômenos de transferência de massa e a eficiência de reatores de manta de lodo, pois ao passo que a cinética não estruturada avaliada indica que seria alcançada superior eficiência provendo-se melhores condições de mistura ao reator, os dados de operação do RAC mostram o contrário, provavelmente em virtude do transporte não desejado dos produtos intermediários da digestão anaeróbia.

9 REFERÊNCIAS

- ABDELSALAM, E.; SAMER, M.; ATTIA, Y.A.; ABDEL-HADI, M.A.; HASSAN, H.E.; BADR Y. (2016) Comparison of nanoparticles effects on biogas and methane production from anaerobic digestion of cattle dung slurry. *Renewable Energy*, 87, 592-598.
- ADORNO, M.A.T.; HIRASAWA, J.S.; VARESCHE, M.B.A. (2014) Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2-C6) by GC/FID: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (LLE). *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 406-414.
- AHAMED, A.; CHEN, C.L.; RAJAGOPAL, R.; WU, D.; MAO, Y.; HO, I.J.R.; LIM, J.W.; WANG, J.Y. (2015) Multi-phased anaerobic baffled reactor treating food waste. *Bioresource Technology*, 182, 239–244.
- ANDREWS, J.F. (1968) A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, 10(6), 707-723.
- ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. (1993) A mathematical model for dynamic simulations of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, 42, 159-166.
- ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. (1999) A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*, 63(3), 363-372.
- APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WEF – Water Environment Federation. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21sted. Washington D.C., 2005. 1600 p.
- BACHMANN, A.; BEARD, V.L.; MCCARTY, P. L. (1985) Performance characteristics of the anaerobic chambered reactor. *Water Resource*, 19, 99-106.
- BACHMANN, A.; BEARD, V.L.; MCCARTY, P.L. (1983) Comparison of Fixed Film Reactors with a Modified Sludge Blanket Reactor, *Fixed Film Biological Processes for Wastewater Treatment*, ed. Y. C. Wu and E. D. Smith. Noyes Data, NJ.
- BAILEY D.D.; OLLIS, D.F. (1986) *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2nd edition. New York: McGraw-Hill.
- BALICE, C.; CARRIERI, C.; CERA, O. (1990) Caratteristiche analitiche delle acque di vegetazione. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 67, 9-16.
- BARBER, W.P.; STUCKEY, D.C. (1999) The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review. *Water Resource*, 33, 1559-1578.
- BARRERA, E.L.; ROSA, E.; SPANJERS, H.; ROMERO, O.; MEESTER, S.D.; DEWULF, J. (2016) A comparative assessment of anaerobic digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment: life cycle assessment and exergy analysis. *Journal of Cleaner Production*, 113, 459-471.

BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S.V.; PAVLOSTATHIS, S.G.; ROZZI, A.; SANDERS, W.T.M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V.A. (2002). *Anaerobic Digestion Model No. 1. IWA STR No 13*. IWA Publishing, Londres, UK.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social; CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2008) *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável*. 1 ed. Rio de Janeiro, 316 p. (in Portuguese).

BÓCOLI, C.C. (2015) *Biodigestão anaeróbia da vinhaça em reator batelada*. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas.

BONCZ, M.A.; FORMAGINI, E.L.; SANTOS, L.S.; MARQUES, R.D. (2012) Application of urea dosing for alkalinity supply during anaerobic digestion of vinasse. *Water Science and Technology*, 66, 2453-2460.

BOOPATHY R.; SIEVERS, D. M. (1991) Performance of a modified anaerobic baffled reactor to treat swine waste. *Transactions of the ASAE*, 34(6), 2573-2578.

BOOPATHY, R.; LARSEN, V.F.; SENIOR, E. (1988) Performance of anaerobic baffled reactor (ABR) in treating distillery wastewater from a Scotch Whisky factory. *Biomass*, 16(2), 133-143.

BOOPATHY, R.; TILCHE, A. (1992) Pelletization of biomass in a hybrid anaerobic baffled reactor (HABR) treating acidified wastewater. *Bioresource Technology*, 40(2), 101-107.

BORIES, A., RAYNAL, J., BAZILE, F. (1988) Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses vinasse) in a fixed-film reactor. *Biological Wastes*, 23, 251–267.

BORJA, R.; MARTÍN, A.; FIESTAS, J.A.; MAESTRO, R. (1990) Study of the inhibition of olive mill wastewater biomethanation in bioreactors with microorganisms immobilized on various types of support. *Grasas Aceites*, 41, 397-403.

BÖSKE, J.; WIRTH, B.; GARLIPP, F.; MUMME, J.; VAN DEN WEGHE, H. (2014) Anaerobic digestion of horse dung mixed with different bedding materials in an upflow solidstate (UASS) reactor at mesophilic conditions. *Bioresource Technology*, 158, 111–118.

BRAUN, R.; HUSS, S. (1982) Anaerobic filter treatment of molasses distillery slops. *Water Research*, 16, 1167-1171.

BROWN, A.I.T.; ROCHA, V.C.; PIRES, E.C.; DAMIANOVIC, M.H.R.; DEL NERY, V. (2011) Influência do carregamento orgânico, hidráulico e recirculação sobre o desempenho de reator UASB empregado no tratamento de vinhaça. In: *X Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion*, Ouro Preto, MG, Brasil.

CAPELA, I.; BILÉ, M.J.; SILVA, F.; NADAIS, H.; PRATES, A.; ARROJA, L. (2009) Hydrodynamic behaviour of a full-scale anaerobic contact reactor using residence time distribution technique. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 716–724.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 4044-4064.

- CHERNICHARO, C.A.L. (1997). *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios*, V.5, DESA - Universidade Federal de Minas Gerais. 245 p.
- CHYNOWETH, D.P.; SRIVASTRA V.J.; CONRAD, J.R. (1980) Research study to determine the feasibility of producing methane gas from sea kelp. *Annual Report for General Electric Company*, IGT Project 30502, Institute of Gas Technology, Chicago.
- COHEN, A.; BREURE, A.M.; VAN ANDEL, J.G.; VAN DEURSEN A. (1980) Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose, I. Maximum COD turn-over rate during continuous operation. *Water Resource*.14, 1439-1448.
- COHEN, A.; BREURE, A.M.; VAN ANDEL, J.G.; VAN DEURSEN, A. (1982) Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose, II. Stability and kinetic responses to shock loadings. *Water Resource*, 16, 449-455.
- CONCEIÇÃO, V.M. da (2016) *Reator anaeróbio serial (RAS) aplicado no processamento de vinhaça de cana-de-açúcar*. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP.
- CORTEZ, L.; MAGALHAES, P.; HAPPI, J. (1992) Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. *Revista Brasileira de Energia*, 2(2), 111-146.
- COSTA, F.J.C.B.; ROCHA, B.B.M.; VIANA, C.E.; TOLEDO, A.C. (1986) Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor. *Water Science and Technology*, 18(12), 135-141.
- COSTELLO, D.J.; GREENFIELD, P.F.; LEE, P.I. (1991) Dynamic modelling of a single stage high-rate anaerobic reactor – I model derivation. *Water Research*, 25, 847-858.
- CRANK, J. (1975) *The mathematics of diffusion*. 2nd edition. Oxford: Clarendon Press.
- CRAVEIRO, A.M.; SOARES, H.M.; SCHMIDELL, W. (1986) Technical aspects and cost estimations for anaerobic systems treating vinasse and brewery/soft drink wastewaters. *Water Science and Technology*, 18(12), 123-134.
- DAMIANOVIC, M.H.R.Z., MORAES, E.M., ZAIAT, M, FORESTI, E. (2009). Pentachlorophenol (PCP) dechlorination in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactors. *Bioresource Technology*, 100, 4361- 4367.
- DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; FORESTI, E. (2009). Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. *Processes Biochemistry*, 44(9): 1050-1054.
- DEL NERY, V.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; DOMINGUES, M.R.; ZAIAT, M. (2008) Granules characteristics in the vertical profile of a full-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor treating poultry slaughterhouse wastewater. *Bioresource Technology*, 99, 2018-2024.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. (1961) Volatile acids by direct trititation. *Water Pollution Control Federation*, 33(4), 356-365.
- DÖLL, M.M.R.; FORESTI, E. (2010) Effect of the sodium bicarbonate in the treatment of vinasse in AnSBBR operated at 55 and 35°C. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 15, 275-282.

- DRIESSEN, W.; TIELBAARD, M.H.; VEREIJKEN, T.L.F.M. (1994) Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. *Water Science and Technology*, 30(12), 193-201.
- DRIESSEN, W.; YSPEERT, P. (1999). Anaerobic treatment of low, medium and high strength effluent in agro-industry. *Water Science Technology*, 40(8), 221-228.
- DUBOIS, S.M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. (1956) Colorimetric methods for determination of sugar and related substance. *Analytical Chemistry*, 28, 13-21.
- ESCALANTE, E.F.M.; ORTIZ, C.P.; CORONA, J.N.; GARCIA, Y.G.; BORIES, A.; PULIDO, H.G. (2009). Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy*, 33, 14-20.
- ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTÉS, J.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G.; MALDONADO, J.A.D.; ALZATEGAVIRIA, L. (2012) Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor. *Biotechnology for Biofuels*, 5:82.
- FANNIN, K.F.; SRIVASTRA, V.J.; CONRAD, J.R.; CHYNOWETH, D.P. (1981) Marine biomass program: an aerobic digester system development. *Annual Report for General Electric Company*, IGT Project 65044, Institute of Gas Technology: Chicago.
- FENG, H.; HU, L.; SHAN, D.; FANG, C.; SHEN, D. (2008) Effects of Temperature and Hydraulic Residence Time (HRT) on Treatment of Dilute Wastewater in a Carrier Anaerobic Baffled Reactor. *Biomedical and Environmental Sciences*, 21 (6), 460-466.
- FERNÁNDEZ, N.; MONTALVO, S.; BORJA, R.; GUERRERO, L.; SÁNCHEZ, E.; CORTÉS, I.; COLMENAREJO, M.F.; TRAVIESO, L.; RAPOSO, F. (2008) Performance evaluation of an anaerobic fluidized bed reactor with natural zeolite as support material when treating high-strength distillery wastewater. *Renewable Energy*, 33, 2458-2466.
- FERRAZ JR., A.D.N., KOYAMA, M.H., ARAÚJO JR., M.M., ZAIAT, M. (2016) Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. *Renewable Energy*, 89, 245–252.
- FICK, A. (1855) Ueber Diffusion. *Annalen der Physik*, 170, 59-86.
- FUESS, L.T. (2017) *Biodigestão anaeróbia termofílica de vinhaça em sistemas combinados do tipo acidogênico-metanogênico para potencialização da recuperação de bioenergia em biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração*. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP.
- FUESS, L.T.; GARCIA, M.L. (2014) Implications of stillage land disposal: a critical review on the impacts of fertigation. *Journal of Environmental Management* 145, 210-229.
- GONZALEZ, J.S.; RIVERA, A.; BORJAB, R.; UNCHEZ, E. (1998). Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses. *International Biodeterioration e Biodegradation*, 41, 127-131.

- GOYAL; S.K.; SETH, R.; HANDA, B.K. (1996) Diphasic fixed-film biomethanation of distillery spentwash. *Bioresourse Technology*, 56, 239–244
- GROBICKI, A.M.W.; STUCKEY, D.C. (1992) Hydrodynamic characteristics of the anaerobic chambered reactor. *Water Resource*, 26, 371–378.
- HALDANE, J.B.S. (1930) *Enzymes*, Longmans, Green and Co. Londres.
- HARPER, S.R.; POLAND, F.G. (1986). Recent development in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 585–562.
- HENZE, M.; HARREMOËS, P. (1983) Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors: a literature review. *Water Science Technology*, 15, 1–101.
- HILL, D.T.; BARTH, C.L. (1977) A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal Water Pollution Control Federation*. 49(10), 2129–2143.
- IWA TASK GROUP FOR MATHEMATICAL MODELLING OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESSES (2002) *Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1): Scientific and Technical Report No 13*. First Edition. London: IWA Publishing, 77p.
- JAVAREZ JÚNIOR, A.; PAULA JÚNIOR, D.R. DE; GAZZOLA, J. (2007) Avaliação do desempenho de dois sistemas modulares no tratamento anaeróbio de esgotos em comunidades rurais. *Engenharia Agrícola*, 27(3), 794–803.
- JHUNG, J.K.; CHOI, E. (1995) A comparative study of UASB and anaerobic fixed film reactors with development of sludge granulation. *Water Research*, 29, 271–277.
- JIMÉNEZ, A.M., BORJA, R., MARTÍN, A. (2003). Aerobic- anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Processes Biochemistry*, 36, 1275–1284.
- JIMÉNEZ, A.M.; BORJA, R.; MARTÍN, A.; RAPOSO, F. (2006) Kinetic analysis of the anaerobic digestion of untreated vinasses and vinasses previously treated with *Penicillium decumbens*. *Journal of Environmental Management*, 80, 303–310.
- KATO, M.T.; ANDRADE NETO, C.O.; CHERNICHARO, C.A. DE.; FORESTI, E.; CYBIS, L.F. (1999) *Configurações de reatores anaeróbios* In: CAMPOS (coord.) Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES.
- KATO, M.T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. (1997) The anaerobic treatment of low strength wastewaters. *Proceedings of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion*, Vol. 1, Sendai, Japan, 356–363.
- KENNEDY, K.J.; DROSTE, R.L. (1986) Anaerobic fixed-film reactors treating carbohydrate wastewater. *Water Research*, 20(6), 685–695.
- KHANAL, S.K. (2008) *Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications*. Blackwell Publishing, New Delhi, India.

- KRISHNA, G.V.T.G.; KUMAR, P.; KUMAR, P. (2008) Treatment of low strength complex wastewater using an anaerobic baffled reactor (ABR). *Bioresource Technology*, 99, 8193-8200.
- KRISHNA, G.V.T.G.; KUMAR, P.; KUMAR, P. (2009) Treatment of low-strength soluble wastewater using an anaerobic baffled reactor (ABR). *Journal of Environmental Management*, 90, 166-176.
- KUMAR, G.S.; GUPTA, S.K.; SINGH, G. (2007) Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor. *Water Research*, 41, 721-730.
- LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. S; FREIRE, E. A. (2011) Possibilidades Tecnológicas para a Destinação da Vinhaça: Uma Revisão. *Revista Trópica - Ciências Agrárias e Biológicas*, 5, 16-29.
- LALOV, G.I.; KRYSTEVA, M.A.; PHELOUZAT, J.L. (2001) Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens. *Bioresource Technology*, 79, 83-85.
- LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- LELIS NETO, J.A. (2008) *Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo*. Dissertação de mestrado apresentada a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba.
- LEVENSPIEL, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*. 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons.
- LI, J.; SHI, E.; ANTWI, P.; LEU, S. (2016) Modeling the performance of an anaerobic baffled reactor with the variation of hydraulic retention time. *Bioresource Technology*, 214, 477-486.
- LI, Q.; LI, Y.Y.; QIAO, W.; WANG, X.C.; TAKAYANAGI, K. (2015) Sulfate addition as an effective method to improve methane fermentation performance and propionate degradation in thermophilic anaerobic co-digestion of coffee grounds, milk and waste activated sludge with AnMBR, *Bioresource Technology*. 185, 308-315.
- LIU, Z.; ZHANG, C.; LU, Y.; WU, X.; WANG, L.; WANG, L.; HAN, B., XING; X.H. (2013) States and challenges for high-value biohythane production from waste biomass by dark fermentation technology. *Bioresource Technology*. 135, 292–303.
- MAESTRO-DURÁN R.; BORJA-PADILHA, R.; LUQUE-GONZÁLES, M.; MARTÍN-MARTÍN, A. (1993) Compuestos fenólicos en las aguas residuales de las destilerías vnicas (vinazas). *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 35, 517-528.
- MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. (2015) Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555.
- MICHAELIS, L.; MENTEN, M.L. (1913) Kinetik der Invertinwirkung. *Biochem. Zeitung*, 49, 333–369

- MOLETTA, R. (2005) Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science Technology*, 51(1), 137–144.
- MONOD, J. (1950). La technique de culture continue: theory et applications. *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 340.
- MORAES, B.S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. (2015) Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 888-903.
- MOSEY, F.E. (1983) Mathematical modeling of the anaerobic process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*, 15, 209-232.
- MUTOMBO, D.T. (2004) Internal circulation reactor: pushing the limits of anaerobic industrial effluents treatment technologies. In: *Proceedings of the 2004 water institute of Southern Africa (WISA) biennial conference*, Cape Town, South Africa, 608–616.
- NACHAIYASIT, S. (1995) *The effect of process parameters on reactor performance in an anaerobic chambered reactor*. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Imperial College, London, U.K.
- NANDY, T.; SHASTRY, S.; KAUL, S.N. (2002) Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery. *Journal of Environmental Management*, 65(1), 25-38.
- NIE, H.; JACOBI, H.F.; STRACH, K.; XU, C.M.; ZHOU, H.J.; LIEBETRAU, J. (2015) Mono-fermentation of chicken manure: ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Bioresource Technology*, 178, 238-246.
- OLIVEIRA, R.A.; DUDA, R.M.; FERNANDES, G.F.R. (2014) Reator anaeróbio compartimentado para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. *Revista Sanitária e Ambiental*, 19(4), 383-391.
- OROZCO, A. (1988) Anaerobic wastewater treatment using an open plug flow baffled reactor at low temperature. *5th International Symposium on Anaerobic Digestion*, Bologna, Italy, 759-762.
- PIRSAHEB, M.; ROSTAMIFAR, M.; MANSOURI, A.M.; A.A.L. ZINATIZADEH, A.A.L.; K. SHARAFI, K. (2015) Performance of an anaerobic baffled reactor (ABR) treating high strength baker's yeast manufacturing wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 47, 137–148.
- POLANCO, F.F.; POLANCO, M.F.; FERNADEZ, N.; URUEÑA, M.A.; GARCIA, A.G.; VILLAYERDE, S. (2001). New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions. *Water Research*, 35(4), 1111-1114.
- POLPRASERT, C.; KEMMADAMRONG, P.; TRAN, F.T. (1992) Anaerobic baffled reactor (ABR) process for treating a slaughterhouse wastewater. *Environmental Technology*, 13, 857-865.

- QUEEN, A.S. (2006) *Simulador de reatores anaeróbios com base no ADM1*. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.
- RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. (2000) State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156.
- RAMSAY, I.R. (1997) *Modelling and Control of High-rate Anaerobic Wastewater Treatment Systems* (Tese de doutorado). Universidade de Queensland, Brisbane, Australia.
- RIBAS, M.M.F. (2006). *Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas*. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos-USP, São Carlos-SP.
- RINTALA, J. (1991) High-rate anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, 24(1), 69-74.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986) Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 58(5), 406-411.
- ROBERTIELLO, A. (1982) Upgrading of agricultural and agro-industrial wastes: The treatment of distillery effluents (vinasses) in Italy. *Agricultural Wastes*, 4(5), 387-395.
- RODRÍGEUZ, M.; PÉREZ, J.; RAMOS-CORMAZANA, A.; MARTINEZ, J. (1988) Effect of extracts obtained from olive mill wastewater on *Bacillus Megaterium* ATTC 33085. *Journal of applied bacteriology*, 64, 219-226.
- ROMLI, M.; KELLER, J.; LEE, P.J.; GREENFIELD, P.F. (1995) Model prediction and verification of a two-stage high-rate anaerobic wastewater treatment system subjected to shock loads. *Process Safety and Environmental Protection*, 73(2), 151-154.
- ROSSETO, A.J. (1987). Utilização agrônômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira. In: Paranhos, S.B. (ed.). *Cana-de-açúcar: cultivo e utilização*. Campinas, Fundação Cargill, v.2, 435-504.
- SÁNCHEZ RIERA, F.; CORDOBA, P.; SINERIZ, F. (1985) Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1710-1716.
- SARATHAI, Y.; KOOTTATEP, T.; MOREL, A. (2010) Hydraulic characteristics of an anaerobic baffled reactor as onsite wastewater treatment system. *Journal of Environmental Sciences*, 22 (9), 1319-1326.
- SCHMIDT, L (1998) *The Engineering of Chemical Reactions*. Oxford University Press.
- SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J.B.; HAMELERS, H.V.M.; LETTINGA, G. (1998) A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresourse Technology*, 65, 175-190.

- ŞENTÜRK, E.; İNCE, M.; ENGIN, G.O. (2010) Kinetic evaluation and performance of a mesophilic anaerobic contact reactor treating medium-strength food-processing wastewater. *Bioresource Technology*, 101, 3970-3977.
- ŞENTÜRK, E.; İNCE, M.; ENGIN, G.O. (2012) The effect of transient loading on the performance of a mesophilic anaerobic contact reactor at constant feed strength. *Journal of Biotechnology*, 164, 232-237.
- SETH, R.; GOYAL, S.K.; HANDA, B.K. (1995) Fixed film biomethanation of distillery spentwash using low cost porous media. *Resource Conservation and Recycling*, 14, 79-89.
- SHI, E.; LI, J.; LEU, S.; ANTWI, P. (2016) Modeling the dynamic volatile fatty acids profiles with pH and hydraulic retention time in an anaerobic baffled reactor during the startup period. *Bioresource Technology*, 222, 49-58.
- SHIVAYOGIMATH, C.B.; RAMANUJAM, T.K. (1999) Treatment of distillery spentwash by hybrid UASB reactor. *Bioprocess Engineering*, 21, 255-259.
- SIERRA-ALVAREZ, R.; FIELD, J.A.; LETTINGA, G. (1988) Toxicidad metanogenica de compuestos fenólicos y lipídicos, 83-110. In: *Actas del 4º Seminario de Depuración Anaerobia de Aguas Residuales*. Universidade de Valladolid.
- SILVA, G.M.A., ORLANDO FILHO, J. (1981). *Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil*. Boletim técnico PLANALSUCAR, Piracicaba, 3(8), 5-22.
- SIQUEIRA, L.M., DAMIANO, E.S.G., SILVA, E.L. (2013). Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogas production in fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health*, A 48(13), 1707-1716.
- SKIADAS, I.V.; GAVALA, H.N.; LYBERATOS, G. (2000) Modelling of the periodic anaerobic baffled reactor (PABR) based on the retaining factor concept. *Water Research*, 34(15), 3725–3736.
- SKIADAS, I.V.; LYBERATOS, G. (1998) The periodic anaerobic baffled reactor. *Water Science Technology*, 38 (8–9), 401–408.
- SORLINI, C.; ANDREONI, V.; FERRARI, A.; RANALLI, G. (1986) The influence of some phenolic acids present in oil mill water on microbial groups for the methanogenesis, 81-88. In: *International Symposium on Olive By Products Valorization*, Sevilla, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma.
- SOUZA, M.E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A.R. (1992) Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Science and Technology*, 25(7), 213-222.
- SPEECE, R.E. (1981) *Review – Environmental requirements for anaerobic digestion of biomass*. Environmental Studies Institute, Drexel University, Philadelphia.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Archae Press, Nashville, Tennessee, EUA. 394 p.

- STAMATELATOU, K.; LOKSHINA, L.; VAVILIN, V.; LYBERATOS, G. (2003). Performance of a glucose fed periodic anaerobic baffled reactor under increasing organic loading conditions: 2. Model prediction. *Bioresource Technology*, 88, 137-142.
- SWITZENBAUM, M. (1983) A comparison of the anaerobic filter and the anaerobic expanded/fluidized bed processes. *Water Science Technology*, 15, 345-358.
- SYUTSUBO, K.; HARADA, H.; OHASHI, A. (1998) Granulation and sludge retainment during startup of a thermophilic UASB reactor. *Water Science and Technology*, 38(8-9), 349-357.
- SZYMANSKI, M.S.E.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W.N. (2010) Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso. *Semina: Ciências Agrárias*, 31(4), 901-912.
- UYANIK, S.; SALLIS, P.J.; ANDERSON, G.K. (2002). The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR). Part I: process performance. *Water Resource*, 36, 933-943.
- VAN HAANDEL, A.C. (2005) Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants. *Water Science and Technology*, 52, 49-57.
- VAN LIER, J.B., VAN DER ZEE, F.P., FRIJTERS, C.T.M.J., ERSAHIN, M.E. (2015) Celebrating 40 years anaerobic sludge bed reactors for industrial wastewater treatment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14, 681–702.
- VELA, F.J.; GIANOTTI, E.P.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (1999) Estimation of substrate effective diffusivities in anaerobic bioparticles. *Environmental Technology*, 20, 1163-1170.
- VIEIRA, L.G.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1997) Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by anaerobic sludge along the horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor. *Environmental Technology*, 18, 953-957.
- VLISSIDIS, A.; ZOUBOULIS, A.I. (1993) Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. *Bioresource Technology*, 43, 131–140.
- VON SPERLING, M. (2007) *Wastewater characteristics, treatment and disposal*. London: IWA Publishing.
- WANG, J.; HUANG, Y.; ZHAO, X. (2004) Performance and characteristics of an anaerobic baffled reactor. *Bioresource Technology*, 93 (2), 205–208.
- WEILAND, P.; ROZZI, A. (1991) The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: discussers report. *Water Science and Technology*, 24, 257-277.
- WIEGANT, W.M., CLAASSEN, J.A., LETTINGA, G. (1985) Thermophilic anaerobic digestion of high strength wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1374-1381.
- WILKIE, A.C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J.M. (2000) Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 19, 63-102.

WITTHAUER D.; STUCKEY, D.C. (1982) *Laboratory studies on anaerobic processes to treat dilute organic wastes in developing countries*. Study by IRCWD, EAWAG Dübendorf, Switzerland.

WU, M.; HICKEY, R. (1997) Dynamic Model for UASB Reactor Including Reactor Hydraulics, Reaction, and Diffusion. *Journal of Environmental Engineering*, 123(3), 244-252.

YU, B.; SHAN, A.D.; ZHANG, D.L.; LOU, Z.Y.; YUAN, H.P.; HUANG, X.T.; ZHU, N.W.; HU, X.F. (2015) Dosing time of ferric chloride to disinhibit the excessive volatile fatty acids in sludge thermophilic anaerobic digestion system, *Bioresourse Technology*, 189, 154-161.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D. (2016) Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy*, 98, 108-119.

ZHU, G.; LIB, J.; WUA, P.; JINC, H.; WANG, Z. (2008) The performance and phase separated characteristics of an anaerobic chambered reactor treating soybean protein processing wastewater. *Bioresourse Technology*, 99(17), 8027-8033.

APÊNDICE A – ROTEIRO DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS HIDRÁULICOS DE REATORES

A primeira operação a realizada com os dados de C vs t , é transformar a curva C na curva F , a qual se trata da curva C normalizada, obtida através da Equação 26.

$$F = \frac{C}{C_{max}} \quad (26)$$

Considerando a vazão de alimentação do reator constante, a curva E é obtida através da Equação 27.

$$E(t) = \frac{dF}{dT} \quad (27)$$

O tempo de detenção hidráulico médio pode então ser determinado, empregando-se a Equação 28.

$$\bar{\theta}_h = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt \quad (28)$$

A variância (σ^2) da curva E indica a dispersão da distribuição, quanto maior o valor da variância, maior a dispersão. Esta variância pode ser obtida através da Equação 29.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{\theta}_h)^2 \cdot E(t) \cdot dt \quad (29)$$

Conhecendo-se a variância, emprega-se a Equação 30, onde é calculada a variância adimensional (σ_θ^2), a qual permitem o cálculo do número de reatores de mistura perfeita em série (N), conforme Equação 31, e o número de dispersão longitudinal (D/uL), considerando o modelo de pequena dispersão ($D/uL < 0,01$) e o modelo de grande dispersão ($D/uL > 0,01$), conforme equações 32 e 33. Ambos os parâmetros, N e D/uL , revelam o desvio da idealidade que a hidráulica do reator apresenta, tendendo ou para um reator de mistura perfeita, ou para um reator do tipo pistão.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{\theta}_h^2} \quad (30)$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \quad (31)$$

$$\sigma_\theta^2 = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \quad (32)$$

$$\sigma_\theta^2 = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) + 8 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \quad (33)$$

*“Completo-se uma jornada.
Chegar é cair na inércia de um ponto final.
Na euforia da chegada há um convite irrecusável para uma nova partida.”*

Helena Kolody